

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук*

*Научный совет по катализу Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук*

*Общероссийская общественная организация  
"Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева"*



**V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова**

**«Молекулярный дизайн катализаторов для  
процессов переработки углеводородов и  
полимеризации: от фундаментальных  
исследований к практическим приложениям»**

5-9 июля, 2015, Республика Алтай

**СБОРНИК  
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

*Новосибирск, 2015*

УДК 544.478 + 665.6  
ББК Г544.33я431 + Л114.1я431  
М 750

Под. общ. ред.: д.х.н. В.А. Захарова, чл.-корр. РАН В.А. Лихолобова

**М 750 Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям** : V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова : сб. тез. докл., 5-9 июля, 2015 г., Республика Алтай / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 2015. – 230 с. – 1 эл. опт. диск CD-R  
ISBN 978-5-906376-09-1 Госрегистрация № \_\_\_\_\_

В надзаг.: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук*  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук*  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук*  
*Научный совет по катализу Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук*  
*Общероссийская общественная организация "Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева"*

Сборник включает тезисы пленарных лекций, ключевых, устных и стендовых докладов следующих научных направлений:

- Катализ в процессах переработки углеводородного сырья
- Каталитическая полимеризация олефинов
- Металлокомплексный катализ

Тезисы устных докладов специализированного молодёжного форума «**Новые подходы к синтезу и исследованию наноструктурированных катализаторов для процессов переработки углеводов и полимеризации**» по следующим направлениям:

- Новые методы синтеза катализаторов с контролируемым составом и различными структурными характеристиками для процессов переработки углеводородного сырья и полимеризации
- Физико-химические и кинетические исследования катализаторов и каталитических процессов
- Гомогенные металлокомплексные катализаторы и их связь с наноструктурированными нанесёнными катализаторами

УДК 544.478 + 665.6  
ББК Г544.33я431 + Л114.1я431

ISBN 978-5-906376-09-1

© Институт катализа СО РАН, 2015



**Доктор химических наук, профессор ЮРИЙ ИВАНОВИЧ ЕРМАКОВ** (1935-1986) – инициатор становления нового направления в катализе, связанного с созданием научных основ приготовления нанесённых катализаторов путём целенаправленного синтеза поверхностных соединений. Созданная им научная школа продолжает исследования в области конструирования нанесённых катализаторов, установления механизма их действия на молекулярном уровне и создания новых высокоэффективных катализаторов. Ю.И. Ермаков внёс существенный вклад в создание в 1978 г. Омского отдела каталитических превращений углеводов, выросшего впоследствии в Институт проблем переработки углеводов СО РАН.

## ПРЕДСЕДАТЕЛИ СЕМИНАРА

**Владимир Александрович  
ЗАХАРОВ**

Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН

*Новосибирск*

**Владимир Александрович  
ЛИХОЛОБОВ**

Институт проблем  
переработки  
углеводородов СО РАН

*Омск*

**Борис Николаевич  
КУЗНЕЦОВ**

Институт химии и  
химической технологии  
СО РАН

*Красноярск*

## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

<b>Белов Геннадий Петрович</b>	Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
<b>Бухтияров Валерий Иванович</b>	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
<b>Варгафтик Михаил Натанович</b>	Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
<b>Дуплякин Валерий Кузьмич</b>	Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
<b>Лавренов Александр Валентинович</b>	Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
<b>Лapidус Альберт Львович</b>	Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
<b>Лисичкин Георгий Васильевич</b>	Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва
<b>Новокшонова Людмила Александровна</b>	Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва
<b>Паренаго Олег Павлович</b>	Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
<b>Помогайло Анатолий Дмитриевич</b>	Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
<b>Шур Владимир Борисович</b>	Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

**Председатель Бухтияров В.И.** (ИК СО РАН, Новосибирск)

<b>Замулина Татьяна Владимировна</b>	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
<b>Карымова Рашида Хафизовна</b>	Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
<b>Мацько Михаил Александрович</b>	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
<b>Микенас Татьяна Борисовна</b>	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
<b>Москвина Зинаида Васильевна</b>	Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
<b>Николаева Марина Игоревна</b>	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
<b>Старцев Анатолий Николаевич</b>	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
<b>Старцева Людмила Яковлевна</b>	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
<b>Степанова Людмила Николаевна</b>	Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
<b>Чесноков Николай Васильевич</b>	Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск
<b>Шляпин Дмитрий Андреевич</b>	Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

**Секретарь Логунова С.С.** (ИК СО РАН, Новосибирск)

**V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям»**

проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 15-03-20451.

**Специализированный молодёжный форум «Новые подходы к синтезу и исследованию наноструктурированных катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации»**

проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 15-33-10218.

## ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ

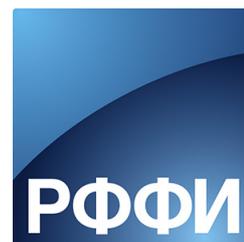
**Официальный партнер**  
Фонд инфраструктурных  
и образовательных программ  
ОАО "РОСНАНО"



Федеральное  
агентство научных  
организаций  
ФАНО России

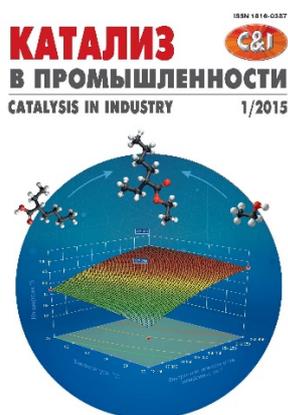


Российский фонд  
фундаментальных  
исследований



## ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА

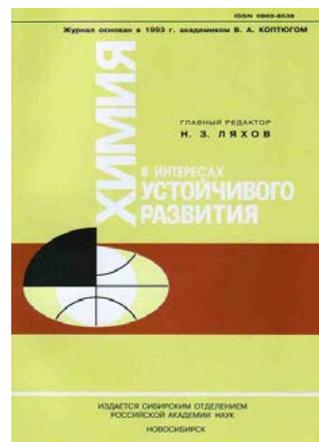
Журнал  
КАТАЛИЗ В  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ



Журнал  
КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ



Журнал  
ХИМИЯ В ИНТЕРЕСАХ  
УСТОЙЧИВОГО  
РАЗВИТИЯ



## СПОНСОРЫ СЕМИНАРА



ОАО "ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ"



ОАО «СКТБ «КАТАЛИЗАТОР»



ЗАО «ГРУППА КОМПАНИЙ «ТИТАН»



ООО «РИОС-ИНЖИНИРИНГ»



ООО «Омск Карбон Групп»



ООО «РЕОЛГРЕЙД СЕРВИС»



АО «ФНПЦ АЛТАЙ»



# **ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ**



## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ ЦИКЛОПРОПАНОВ И МАКРОКАРБОЦИКЛОВ – ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

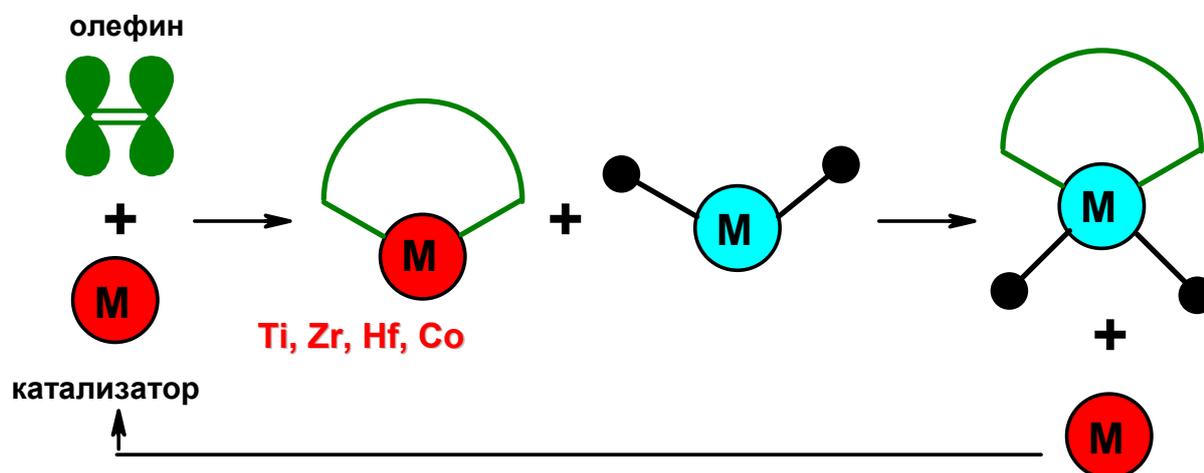
Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН,  
450075 Уфа, просп. Октября, 141, e-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)

В докладе впервые будут представлены и рассмотрены результаты исследований зарубежных и российских учёных в области синтеза, изучения свойств и применения малых циклов и макрокарбоциклов с участием металлокомплексных катализаторов.

Особое внимание планируется уделить истории и хронологии развития исследований в данном направлении с учётом вклада как отечественных, так и зарубежных исследователей.

Заметное место в докладе будет отведено рассмотрению новых реакций, оригинальных металлоорганических реагентов и катализаторов, а также развитию новых, современных направлений органического и металлоорганического синтеза.



## КАТАЛИЗ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

Хаджиев С.Н., Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

Увеличение эффективности традиционных гетерогенных катализаторов, как правило, связано со стремлением получить наночастицы активной фазы (например, частицы металлов и их оксидов) на пористых носителях. Благодаря высокой дисперсности, такие системы могут приближаться по величине удельной активности к традиционным гомогенным металлокомплексным катализаторам, в которых каждый атом металла выступает в качестве активного центра.

Использование массивного носителя для катализаторов на основе наночастиц металлов, оксидов, сульфидов и т.п. ведет к ряду осложнений: из-за наличия пористой структуры существенное влияние на общую активность и селективность оказывают диффузионные ограничения. Сам катализатор дезактивируется за счет формирования продуктов полимерной природы внутри пор носителя, что особенно ярко проявляется при превращении объемных субстратов, в частности, тяжелых углеводородов.

Преодолеть такие ограничения возможно в том случае, если активный наноразмерный компонент катализатора распределен в реакционной дисперсной среде в качестве дисперсной фазы, подобно гомогенным катализатором. В этом случае реакция протекает с участием наночастиц «псевдогомогенного» катализатора без дополнительных диффузионных осложнений, а эффективность существенно увеличивается за счет высокой доступности самих наночастиц.

Такой подход получил название наногетерогенного катализа [1] и уже успешно реализуется в промышленности в процессе гидроконверсии тяжелых остатков, обеспечивая из гидроконверсию более 93 % в относительно мягких условиях. В настоящем докладе рассматривается ряд примеров использования наногетерогенного катализа для промышленно важных реакций:

- гидроконверсия тяжелых нефтей и остатков с использованием катализаторов, формируемых *in situ* в углеводородной среде;

- гидрирование и гидрокрекинг углеводородов газойлевых фракций на наноразмерных сульфидных катализаторах;
- получение синтетической нефти с использованием дисперсной фазы наночастиц кобальтовых и железосодержащих катализаторов;
- получение спиртов и диметилового эфира на наноразмерных катализаторах;
- использование наноразмерных цеолитов для получения олефинов из деметилового эфира;
- наноразмерные катализаторы в полимеризации.

### **Литература**

[1] С.Н. Хаджиев, *Нефтехимия*. 2011, **51**(1), 3.

**НАНЕСЕННЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd-СОДЕРЖАЩИЕ  
КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ И  
ГИДРИРОВАНИЯ:  
УВЕЛИЧЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЧЕРЕЗ РЕГУЛИРОВАНИЕ  
СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ**

**В.И. Бухтияров**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: [vib@catalysis.ru](mailto:vib@catalysis.ru)*

Основное преимущество использования нанесенных металлических катализаторов в реакциях органического синтеза, которое заключается в простоте их отделения от реакционной смеси, содержащей реагенты, продукты, растворитель, зачастую нивелируется не очень высокой селективностью по отношению к целевому продукту по сравнению с гомогенными металлокомплексными системами. Возможным способом решения данной проблемы является введение второго металла с целью формирования биметаллических частиц активного компонента. В этом случае разбавление поверхности металлических частиц вторым металлом, который, как правило, неактивен в изучаемой реакции, позволяет сформировать активные центры определенной геометрии (эффект “ансамбля”) и/или модифицировать электронные свойства активного металла (лигандный эффект). Возможность изменения в широком диапазоне поверхностного состава биметаллических частиц от структур “ядро-оболочка” до однородных сплавов также должна приниматься во внимание.

В своей лекции я постараюсь проиллюстрировать вышеприведенное утверждение через ряд примеров, которые демонстрируют увеличение селективности в ряде реакций на биметаллических катализаторах по сравнению с монометаллическими образцами. Среди таких реакций окислительное ацетоксилирование этилена и селективное окисление глюкозы в глюконовую кислоту на Pd-Au биметаллических катализаторах при сравнении с монометаллическими Pd катализаторами, селективное гидрирование ацетилена в присутствии этилена на Pd-Zn образцах при сравнении с Pd катализаторами.

Кроме того, в лекции будут представлены возможности методов исследования поверхности (РФЭС, РМ-IRAS, XAS, и др.) для изучения структуры и химического состояния поверхностных центров частиц активного компонента. Будет показано, что варьирование поверхностного состава определяется не только соотношением различных металлов, но также процессы их сегрегации, которые зависят как от условий активации, так и реакционных условий. Как следствие, понимание природы активных центров в биметаллических катализаторах создает возможность выяснения взаимосвязи “структура-свойство (селективность)” и, тем самым, регулировать каталитические свойства в реакциях селективного окисления и гидрирования.

Автор выражает благодарность Российскому Фонду фундаментальных исследований (грант № 13-03-01003) и Программе Президента РФ “Ведущие научные школы России” (SS-5340.2014.3).

## МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ И ПОСТ-МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ: ИНТЕРМЕДИАТЫ, ОТВЕТСТВЕННЫЕ ЗА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Сошников И.Е., Семиколенова Н.В., Антонов А.А., Захаров В.А.,  
Брыляков К.П., Талзи Е.П.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
e-mail: [talsi@catalysis.ru](mailto:talsi@catalysis.ru)*

Производство полиолефинов – одно из самых крупнотоннажных химических производств. В 2009 году годовое производство полиэтилена и полипропилена составило 110 млн. тонн. Основная масса этих полимерных материалов была получена на традиционных катализаторах Циглера-Натта, и только около 10 млн. тонн было произведено с использованием металлоценовых и пост-металлоценовых одноцентровых катализаторов. Несмотря на относительно малый вклад одноцентровых катализаторов в производство полиолефинов, количество полиолефинов, полученных на таких катализаторах, растёт в последние годы большими темпами, чем количество полиолефинов, произведённых на традиционных катализаторах. Это обусловлено лучшими эксплуатационными свойствами полимерных материалов, полученных с использованием одноцентровых катализаторов [1, 2]. Не менее важна роль одноцентровых катализаторов в детальном изучении механизмов каталитических превращений и выявлении тех факторов, которые определяют активность, селективность и стабильность активных центров полимеризации. Интерес к таким исследованиям далеко не исчерпан. В данной лекции будут представлены новые результаты, полученные при изучении механизмов координационной полимеризации и олигомеризации олефинов за последние пять лет. Будут рассмотрены следующие вопросы: (1) природа «живущей» полимеризации этилена на орто-фторированных титановых катализаторах; (2) природа интермедиатов, ответственных за селективную тримеризацию этилена феноксиминовыми комплексами титана; (3) образование и эволюция активных центров в ходе полимеризации этилена нейтральными салицилальдиминовыми комплексами Ni(II); (4) строение активных центров каталитических систем на основе бис(имино)пиридиновых комплексов Ni(II); (5) строение интермедиатов,

возникающих при активации бис(имино)пиридиновых комплексов V(III) системой  $\text{AlMe}_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  и MAO.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-91153).

### Литература

- [1] Tullo A.H. *Chem. Eng. News.*, 2010, 88(42) 10-16.
- [2] Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 9722-9744.



# **КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ**



## СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ В ГЕКСАНОЛ НА Pt-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРЕ

**Бальжинимаев Б.С., Сукнев А.П.**

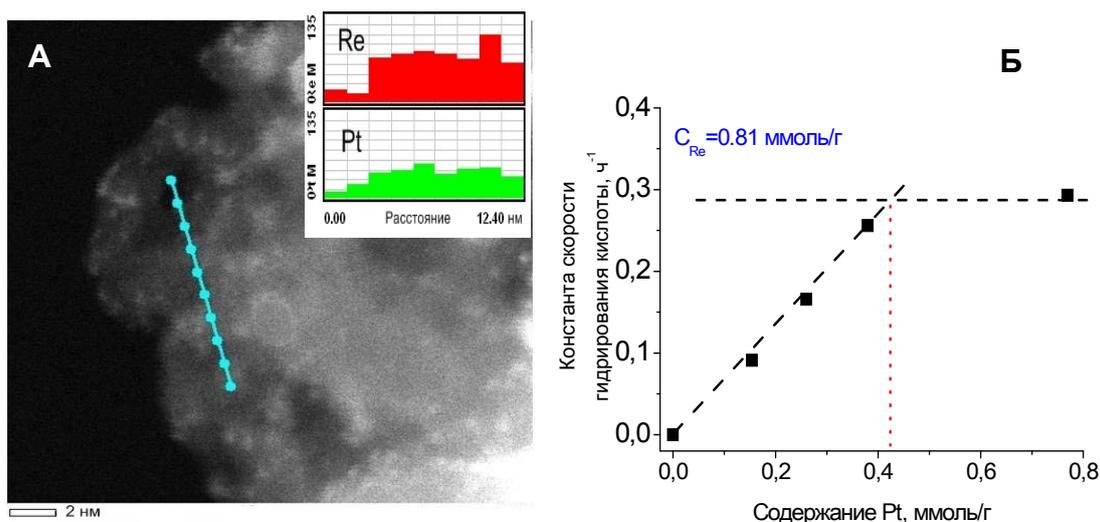
*ФБГУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
проспект Академика Лаврентьева, 5. E-mail: [balzh@catalysis.ru](mailto:balzh@catalysis.ru)*

Известно, что Pt-Re и Pd-Re биметаллические катализаторы проявляют весьма высокую селективность (до 90 %) в гидрировании карбоновых кислот в спирты при относительно мягких условиях проведения реакции [1,2]. В то же время на гомогенных Ru-органических (pincer-type) комплексах кислоты почти количественно превращаются в спирты причем при более низких температурах ( $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и давлениях  $P \leq 50$  атм [3]. В данной работе была исследована взаимосвязь состава и структуры активных центров в Pt-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторах с их активностью в реакции жидкофазного гидрирования гексановой кислоты в гексанол с целью приблизиться к гомогенным катализаторам.

Ключевое значение в синтезе катализатора имели последовательность нанесения рения и платины, а также термообработки в контролируемых по газовой среде условиях. Синергетический эффект наблюдается, когда на носителе сначала формируются низковалентные ReO<sub>x</sub> ( $x \leq 1$ ), а затем за счет сильного взаимодействия платины с рением образуются Pt-ReO<sub>x</sub> кластеры. Размер, атомное соотношение Re:Pt, их зарядовое состояние исследовались методами HRTEM/STEM с EDX mapping, а также XPS и FTIR. Как видно из рис. 1А, Pt-ReO<sub>x</sub> частицы характеризовались атомным отношением Re:Pt = 2 и размером около 0.5 нм. При этом состояние платины близко к металлическому, а рений, действительно, окислен до Re<sup>1+</sup> или Re<sup>2+</sup>.

Кинетические исследования процесса гидрирования гексановой кислоты в растворах додекана или диоксана проводились в Парр-реакторе с ГХ анализом при  $T = 110\text{-}150\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2} = 25\text{-}75$  атм. Оказалось, что константа скорости реакции линейно увеличивается с числом Pt-ReO<sub>x</sub> центров и максимальная активность достигается при соотношении Re:Pt равном 2 (рис. 1Б, см. точку пересечения), что согласуется с данными рентгеновского микроанализа. Значение частоты оборотов (TOF) достигало  $20\text{ ч}^{-1}$ , что на порядок выше

значений известных в литературе и приближается к таковой для гомогенной реакции на Ru-органических комплексах. Добавление сверхстехиометрического количества платины не увеличивало скорости реакции, поскольку при этом образовывались лишь крупные и малоактивные Pt частицы. Можно полагать, что, как и в случае металлоорганических комплексов, Pt-ReO<sub>x</sub> центры способны гетеролитически активировать молекулярный водород с образованием гидрида платины, необходимого для гидрирования карбоксильной группы.



**Рис. 1.** (А) Снимок STEM-НАADF образца 5 % Pt-15 % Re/TiO<sub>2</sub>, а также линейный EDX анализ рения и платины (врезка); (Б) зависимость константы скорости реакции от содержания Pt на катализаторах с монослойным покрытием ReO<sub>x</sub> (0.81 ммоль/г).

Кроме основной реакции, протекает гомогенная реакция этерификации гексановой кислоты гексанолом, катализируемая самой кислотой. Использование в качестве растворителя более основного диоксана, позволило достичь почти предельной селективности 99 %. Было установлено, что в широкой области температур и концентраций как основные, так и побочные реакции хорошо описываются кинетикой первого порядка. Наконец, Pt-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> катализатор показал высокую стабильность, так что скорость реакции не изменялась, по крайней мере, после 5 повторных циклов в течение 25 часов.

## Литература

- [1] H.G. Manyar, C. Paun, R. Pilus, D.W. Rooney et al, *Chem. Commun.* 2010, **46**, 6279.
- [2] Y. Takeda, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.* 2012, **2**, 2221.
- [3] P.A. Dub, T. Ikariya, *ACS Catal.* 2012, **2**, 1718.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ

Сысолятин С.В.

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,  
659322, Россия, Алтайский край, Бийск, ул. Социалистическая, 1*

Малотоннажные химические реагенты являются основой современных передовых технологий. Использование катализаторов позволяет распространить на такие процессы принципы «зеленой химии» и сократить количество реагентов и даже химических стадий.

Наиболее эффективными катализаторами гидрирования являются нанесенные палладиевые катализаторы, обеспечивающие высокий выход продуктов гидрирования и высокую скорость процесса. Вследствие этого они нашли в последние годы широкое применение для получения дорогостоящих фармацевтических препаратов и в оборонной химии.

В сообщении представлены результаты применения катализаторов гидрирования в процессах, разработанных за последние годы в ИПХЭТ СО РАН.

В первую очередь это процессы синтеза промежуточных продуктов в технологии получения высокоэнергетических соединений. Палладиевые катализаторы на сибуните применяются для получения перспективных инновационных лекарственных препаратов. Катализаторы гидрирования используют для создания новых технологий получения дженериков, отличающихся экономичностью и экологичностью.

## ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Бельская О.Б.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

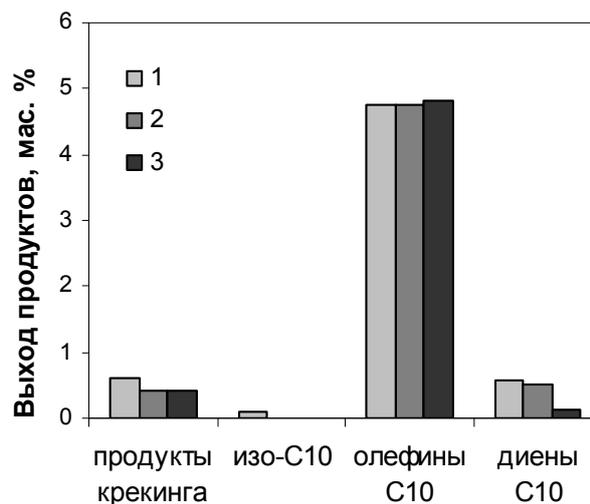
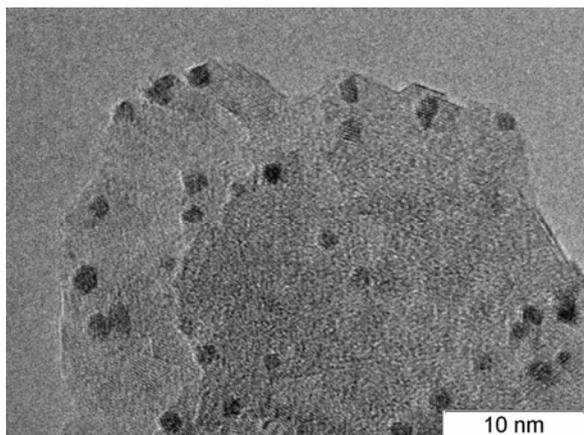
<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, Омск

E-mail: [obelska@ihcp.ru](mailto:obelska@ihcp.ru)

Катализаторы «платина на алюмомагниевого оксидных носителях» широко используются в основном катализе и в превращении углеводородов. При этом существенное влияние на формирование свойств катализаторов оказывают природа платиновых комплексов и состав предшественников оксидных носителей – слоистых двойных гидроксидов (СДГ).

Проведенное исследование показало, что выбор межслоевого аниона СДГ позволяет влиять на механизм взаимодействия металлокомплекс-носитель и область локализации хлоридных комплексов платины при их адсорбции. Установлено, что закрепление  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  происходит преимущественно в межслоевом пространстве СДГ, содержащего межслоевые анионы  $\text{OH}^-$ . При этом координация комплексов Pt(II) с гидроксогруппами алюмомагниевого слоев СДГ приводит к более высоким значениям дисперсности нанесенной платины и дегидрирующей активности катализаторов Pt/MgAlO<sub>x</sub>. По мере увеличения положительного заряда слоев СДГ наблюдается увеличение прочности связывания платиновых комплексов с носителем и более дисперсное состояние платины в готовом катализаторе. Использование комплексов  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$  обеспечивает закрепление кластеров низкой нуклеарности ( $n = 3$ ) и последующее формирование частиц нанесенной платины диаметром 1.0-1.3 нм.

Установлено, что катионный состав бруситоподобных слоев СДГ не только оказывает влияние на процесс формирования и характеристики оксидной фазы, но и открывает возможности для целенаправленного модифицирования свойств нанесенной платины. Проведено исследование платиновых катализаторов, полученных с использованием СДГ, содержащих два и три катиона различной природы ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ). Показано влияние катионного состава СДГ на текстурные, кислотно-основные свойства носителей, дисперсное и электронное состояние нанесенной платины.



**Рис. 1.** ПЭМ изображение образца 1%Pt/MgAlO<sub>x</sub> (а); Дегидрирование н-декана: 0.3%Pt/MgAlO<sub>x</sub> T=460 °C; H<sub>2</sub>/УВ = 7; ОСПС=17 ч<sup>-1</sup>. Mg/Al=2 (1), Mg/Al=3 (2), Mg/Al=4 (3) (б)

Каталитические свойства платины, нанесенной на смешанные оксиды различного состава, продемонстрированы в реакциях дегидрирования пропана и н-декана.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы грантов Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ Российской Федерации (проект НШ- 3631.2014.3).

## ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ В КАТАЛИЗАТОРАХ Pd/C И Ru/C И ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Миرونенко Р.М.<sup>1</sup>, Бельская О.Б.<sup>1</sup>, Лавренов А.В.<sup>1</sup>, Сысолятин С.В.<sup>2</sup>, Лихолобов В.А.<sup>1,3</sup>

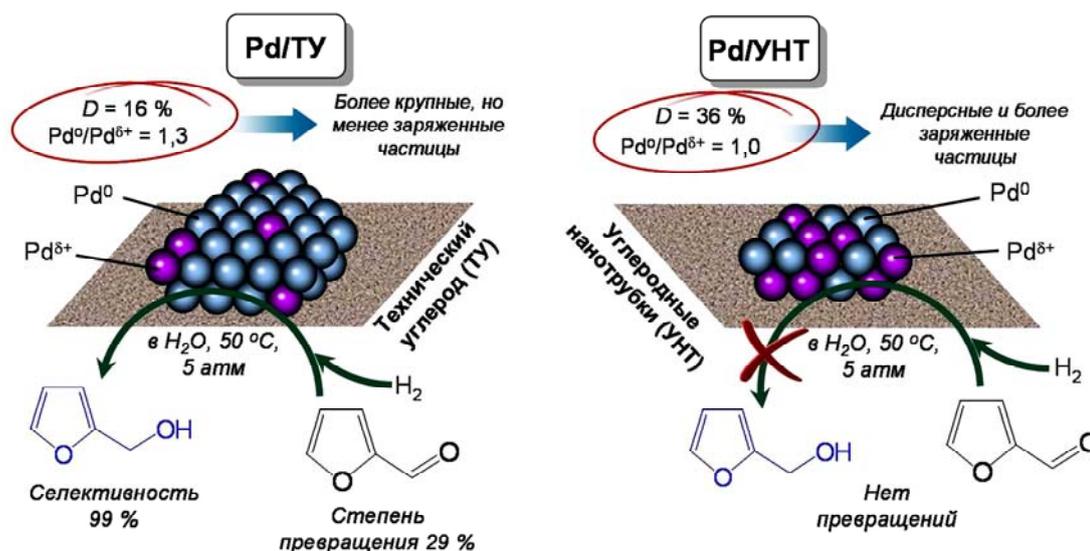
<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск,  
ул. Нефтезаводская, 54, [ch-mrm@mail.ru](mailto:ch-mrm@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск  
<sup>3</sup>Омский научный центр СО РАН, Омск

Процессы каталитического гидрирования широко используются как в лабораторной, так и промышленной практике для восстановления функциональных групп в органических соединениях. В большинстве случаев предпочтение отдается гетерогенным катализаторам [1], среди которых композиции на основе благородных металлов обладают рядом преимуществ, демонстрируя высокую активность в мягких условиях проведения процесса, а также сохраняя свои свойства при многократном использовании. Для достижения необходимых активности и селективности катализатора принципиальное значение имеют природа металлического компонента и его состояние. Не менее важен выбор носителя, поскольку его природа влияет на состояние нанесенного металла, характер адсорбции реагентов, процессы массопереноса.

В докладе представлены результаты исследования формирования металлических центров в катализаторах Pd/C и Ru/C и их активности в жидкофазном гидрировании ароматических альдегидов (бензальдегида, фурфурола) и нитросоединений (1,3,5-тринитробензола, 2,4,6-тринитробензойной кислоты). Установлено, что природа углеродного носителя, в качестве которого использовались углеродные нанотрубки (УНТ) и наноглобулярный углерод (технический углерод (ТУ) и сибунит), влияет на условия формирования металлических центров, их электронное и дисперсное состояние, а также каталитические свойства. Так, было показано, что носитель УНТ характеризуется менее прочной адсорбцией хлоридных комплексов палладия (II) по сравнению с ТУ. В результате нанесенные на УНТ комплексы восстанавливаются при более низкой температуре с формированием

высокодисперсных частиц, имеющих более низкое значение атомного отношения  $\text{Pd}^0:\text{Pd}^{\delta+}$ . При исследовании палладиевых катализаторов в реакции аквафазного гидрирования фурфурола (рис. 1) образец Pd/TУ проявил наибольшую селективность в образовании фурфурилового спирта (99 %) в мягких условиях реакции (50 °С, 5 атм). В то же время образец Pd/УНТ оказался неактивным в тех же условиях, однако способствовал восстановлению фуранового кольца в более жестких условиях (90 °С, 20 атм).



**Рис. 1.** Предполагаемое влияние электронного и дисперсного состояния нанесенного палладия на каталитические свойства образцов Pd/C в реакции гидрирования фурфурола

Продемонстрирована структурная чувствительность изученных каталитических реакций. Например, при исследовании катализаторов Pd/сибунит в реакции гидрирования 2,4,6-тринитробензойной кислоты было установлено, что частота оборотов (TOF) возрастает с увеличением размера частиц нанесенного палладия, что находится в согласии с ранее опубликованными данными для моонитросоединений [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00153-а).

## Литература

- [1] S. Nishimura, Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [2] K. Currall, S.D. Jackson, Appl. Catal. A: Gen. 2014, **484**, 59.

## ДИЗАЙН НАНЕСЕННЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Белый А.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН, Омск  
[belyi@ihcp.ru](mailto:belyi@ihcp.ru)*

Рассмотрены проблемы, связанные с существующими в настоящее время тенденциями необходимости увеличения эффективности современных процессов переработки бензиновых фракций (риформинг, изомеризация) при одновременном ужесточении требований к экологической безопасности топлив.

Развиваемые в ИППУ СО РАН исследования строения активных центров катализаторов процессов риформинга, биформинга, изомеризации C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> алканов, гидроизомеризации аренов, гидрокрекинга C<sub>7</sub>-алканов легли в основу системного подхода к их приготовлению, который позволил за довольно непродолжительное время решить комплекс вопросов повышения эффективности их действия в отношении активности, селективности и устойчивости к дезактивации в рабочих циклах и регенерациях [1].

Анализируется опыт решения проблем в процессе освоения промышленного производства новых катализаторов.

Обосновывается перспективность применения интегрированных процессов переработки бензиновых фракций с комбинацией ранее известных процессов (риформинг, изомеризация) с новыми процессами (биформинг, экоформинг) с включением в технологические схемы стадий изомеризации бензола в метилциклопентаны и селектокрекинга n-алканов. Применение таких схем обеспечивает производство моторных топлив 4 и 5 классов без необходимости использования оксигенатов и других дорогостоящих добавок к топливам.

Приводятся данные по промышленному опыту эксплуатации новых катализаторов.

### Литература

[1] Белый А.С. Катализ в промышленности, 2014, № 5, с. 23-29.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ И ГИДРОКРЕКИНГА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Климов О.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
просп. Академика Лаврентьева, 5, [klm@catalysis.ru](mailto:klm@catalysis.ru)*

В 1987 г. Van Veen сделал предположение об образовании в пропиточных растворах, используемых для приготовления катализаторов гидроочистки, биметаллических CoMoL комплексов, стабилизированных хелатными лигандами, и проиллюстрировал положительную роль этих комплексов, заключающуюся в дальнейшем селективном образовании в составе катализаторов высокоактивной CoMoS фазы типа II [1]. С тех пор и по настоящее время в мире активно проводятся исследования, посвящённые использованию металлокомплексных соединений для приготовления сульфидных катализаторов гидрогенизационных процессов нефтепереработки. Здесь можно выделить следующие основные направления работ:

- использование растворов, содержащих Co(Ni)-Mo(W) гетерополианионы;
- использование растворов, содержащих хелатирующие добавки;
- использование Co(Ni)-Mo(W) биметаллических комплексных соединений;
- оптимизация процессов сушки и сульфидирования, применительно к катализаторам металлокомплексного происхождения.

В представленном докладе рассмотрены основные результаты, полученные различными научными коллективами в данной области. Отдельная часть доклада посвящена работам, выполняемым в данной области в ИК СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии от 28.11.2014 № 14.607.21.0108 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»).

## Литература

- [1] J.A.R. Van Veen, E. Gerkema, A.M. Van der Kraan, A. Knoester, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* 1987, 1684.

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *IN SITU* КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Новокшонова Л.А., Кудинова О.И., Бревнов П.Н., Мешкова И.Н.,  
Ушакова Т.М., Старчак Е.Е., Гринев В.Г., Крашенинников В.Г.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, 119991 Москва, Россия, E-mail: [inov@chph.ras.ru](mailto:inov@chph.ras.ru)

Полимерные композиционные материалы на основе полиолефинов, совмещающие в себе свойства полимерных матриц и функциональных наполнителей, находят широкое применение во многих современных промышленных областях. Снижение размера частиц наполнителей до наноуровня позволяет уже при низких степенях наполнения получать композиты с уникальными комплексами новых функциональных свойств. Преодоление агрегации частиц наполнителей (микронных и наноразмерных), обеспечение их диспергирования с равномерным распределением в полимерной матрице композита имеет первостепенное значение для максимальной реализации возможного уровня механических и функциональных свойств получаемых композитов.

Эффективным методом решения этих проблем является метод полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*), который был впервые предложен в ИХФ РАН для получения полиолефиновых композитов. Согласно этому методу, синтез полиолефиновой матрицы осуществляется непосредственно на поверхности частиц наполнителя, активированной нанесенным катализатором полимеризации (циглеровского типа или металлоценом).

Рассмотрены особенности и возможности полимеризационного метода встраивания частиц дисперсных наполнителей (микронных и наноразмерных) в полиолефиновые матрицы для получения композитов с низким и сверхвысоким содержанием наполнителей.

Одним из наиболее эффективных направлений применения полимеризационной технологии является введение функциональных наполнителей в сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ),

позволяющее повысить ряд важных эксплуатационных характеристик (износостойкость, жесткость, деформационную теплостойкость, термостойкость, понизить газопроницаемость, горючесть) этого полимера при сохранении на высоком уровне остальных уникальных свойств СВМПЭ.

На примере композитов со слоистыми наполнителями (слоистый силикат монтмориллонит, графитовые нанопластины) рассмотрены эффективность полимеризационного метода для эксфолиации на нанопластины, диспергирования на наноуровне частиц таких наполнителей в матрице и уровень достигаемого комплекса свойств при степени наполнения 1-6 % об.

Возможности метода для получения сверхвысоконаполненных нанокompозитов исследованы на примере композитов на основе СВМПЭ и дисперсного/нанодисперсного алюминия (содержание нанонаполнителя до 70 % об.). Материал сочетает теплопроводящие и диэлектрические свойства.

Сфера применения таких композиционных материалов чрезвычайно обширна и практически важна. Материалы востребованы в различных отраслях промышленности.

Разработанная ИХФ РАН полимеризационная технология получения композиционных материалов на основе СВМПЭ и каолина (30 % масс) в 80-90-х годах была успешно опробована в опытно-промышленных условиях на промышленных линиях синтеза полиэтилена в режиме суспензионной полимеризации на заводах в Гурьеве и Грозном. Основным потребителем композита был Газпром, предприятия горнорудной промышленности.

Эффективным направлением модификации полиолефинов является также введение в них, в том числе в СВМПЭ, полиолефиновых добавок желаемого состава, структуры и свойств путем двухстадийной последовательной гомо- и сополимеризации олефинов на металлоорганических катализаторах. Таким реакторным методом получены серии полимер/полимерных композиций СВМПЭ и сополимеров этилен/гексен-1 различного состава (от 3 до 40 мол. % гексена-1) с различным содержанием сополимерной фракции. Содержание и микроструктура сополимерной добавки влияют на морфологию, физико-механические и реологические свойства материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Грантов ОХНМ-02, ПФИ Президиума № 24.1, Президиума 1.14., РФФИа № 12-03-01102.

## НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА С РЕГУЛИРУЕМОЙ МОРФОЛОГИЕЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

**Микенас Т.Б., Захаров В.А., Никитин В.Е., Ечевская Л.Г., Мацько М.А.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
просп. Академика Лаврентьева, д. 5, [Mikenas@catalysis.ru](mailto:Mikenas@catalysis.ru)*

Выполнен комплекс исследований по поиску новых методов и подходов к приготовлению нанесенных катализаторов циглеровского типа с регулируемой морфологией частиц для получения различных марок полиэтилена с требуемой молекулярной структурой в условиях суспензионной и газофазной полимеризации.

В результате этих работ найдены оригинальные методы приготовления нанесенных титанмагниевого катализаторов (ТМК), разработан широкий набор высокоэффективных катализаторов и отработана технология их получения.

В настоящем докладе представлен краткий обзор по характеристикам этих катализаторов:

1) общая схема синтеза нанесенных катализаторов на базе  $MgCl_2$ –содержащих носителей с регулируемой морфологией частиц, формируемых при взаимодействии растворов магнийорганических соединений ( $Ph_4Mg_3Cl_2 \cdot nD$ ,  $BuMgCl \cdot kD$ , где D – ДБЭ или ДИАЭ) с хлорирующими агентами в контролируемых условиях;

2) состав и свойства различных типов катализаторов для различных технологий полимеризации и различных марок полимеров.

## НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ АКТИВАТОРЫ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССАХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Саратовских С.Л., Жарков И.В.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
E-mail: [nbravaya@cat.icp.ac.ru](mailto:nbravaya@cat.icp.ac.ru)

В докладе будут представлены два новых класса эффективных активаторов металлоценовых комплексов IVB группы, альтернативных традиционному полиметилалюмоксану (МАО). Первый – изобутилалюмоксаны, получаемые гидролизом триизобутилалюминия (ТИБА). При селективном гидролизе мольное отношение  $Al/H_2O = 2$  должно обеспечивать образование тетраизобутилалюмоксана (ТИБАО). Такой селективный гидролиз происходит с участием кристаллогидратов солей, в частности, кристаллогидрата медного купороса. В экспериментах по гидролизу ТИБА водой в виде частичек льда мы наблюдали другую картину: наличие значительного количества (20-30 моль %) остаточного ТИБА, что при полном расходе воды означает образование в этих условиях изобутилалюмоксанов большей звенности, чем ТИБАО. Полученные изобутилалюмоксаны оказались эффективными, сравнимыми с МАО, активаторами металлоценовых диметилированных комплексов в гомо- и сополимеризации олефинов, как показано на примере гомополимеризации пропилена цирконоценами  $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$  и  $rac-Me_2Si(2-Me,4-PhInd)_2ZrMe_2$  и в сополимеризации этилена с пропиленом и этилена с пропиленом и 5-этилиден-2-норборненом.

Другим классом активаторов, обеспечивающим высокую активирующую способность металлоценовым прекатализаторам, являются индивидуальные моно- и диарилороды изобутилалюминия (АОИБА), получаемые в реакциях соответствующих фенолов с ТИБА. Сопоставление активирующей способности АОИБА различного строения будет продемонстрировано в реакциях гомополимеризации этилена, пропилена, сополимеризации этилена с пропиленом и тройной сополимеризации этилена с пропиленом и 5-этилиден-2-норборненом.

Температуры плавления сополимеров, полученных с новыми активаторами и степень кристалличности значительно ниже, чем у сополимеров, полученных с MAO при прочих равных условиях. Показано ( $^{13}\text{C}$  ЯМР растворов сополимеров), что макромолекулы сополимеров, полученных с MAO, содержат пропиленовые последовательности PPR и, следовательно, при одинаковом составе сополимеров, большие по протяженности этиленовые последовательности, способствующие кристаллизации. PPR последовательности отсутствуют в сополимерах, формирующихся на каталитических системах с новыми активаторами. Соответственно, эти сополимеры проявляют улучшенные эластомерные свойства.

Показано, что гидролиз АОИБА, который проводили с целью получения новых пространственно затрудненных арилоксиизобутилалюмоксановых соединений, происходит не по связи Al–C, как ожидалось, а селективно по связи Al–OAr. Методами квантово-химического моделирования были оптимизированы переходные состояния маршрутов гидролиза по Al–O и Al–C связям. Показало, что гидролиз по связи Al–O имеет более низкий энергетический барьер (14.7 ккал/моль) по сравнению с реакцией по связи Al–C (25.2 ккал/моль) вследствие образования водородных связей  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})\dots\text{O}(\text{O}-\text{Ar})$ .

Поскольку изобутилалюмоксановые структуры, получаемые гидролизом, не могут быть выделены в виде индивидуальных соединений, то подходы к исследованию их свойств (оценка Льюисовской кислотности) базировались на изучении модельных реакций с донорными субстратами. Проведенные исследования показали перспективность таких подходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-01281-а, 15-03-02307-а).

## ГОМОГЕННЫЕ И НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ БИС(ИМИНО) ПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II)

Семиколенова Н.В., Брыляков К.П., Сошников И.Е.,  
Мацько М.А., Захаров В.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
[nvsemiko@catalysis.ru](mailto:nvsemiko@catalysis.ru)*

Проведено детальное исследование каталитических свойств бис(имино) пиридилных комплексов железа ( $R_n\text{-PhLFeCl}_2$ ) в условиях гомогенной полимеризации этилена в присутствии различных активаторов (образцы MAO, содержащие различное количество свободного триметила алюминия, ряд триалкилов алюминия). Показано, что триалкилы алюминия являются эффективными активаторами для  $R_n\text{-PhLFeCl}_2$ . Найдено, что катализаторы на основе  $R_n\text{-PhLFeCl}_2$  образуют линейный полиэтилен, характеризующийся широким молекулярно-массовым распределением. Варьируя состав тридентатного лиганда в комплексах железа  $R_n\text{-PhLFeCl}_2$  и состав алюминийорганического активатора можно регулировать молекулярную массу образующегося полимера.

Взаимодействием  $R_n\text{-PhLFeCl}_2$  с оксидными носителями ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и хлоридом магния получены нанесенные катализаторы, имеющие высокую и стабильную активность в полимеризации этилена в присутствии сокатализатора ТИБА. Изучен процесс взаимодействия  $R_n\text{-PhLFeCl}_2$  с поверхностными функциональными группами оксидных носителей.

На основе полученных данных разработан бикомпонентный катализатор, содержащий промышленный окиснохромовый катализатор с нанесенным на него  $R_n\text{-PhLFeCl}_2$ , позволяющий получать бимодальный полиэтилен газофазным методом. Найден оптимальный состав бикомпонентного катализатора, обеспечивающий его высокую активность и образование бимодального полимера с показателями близкими к промышленному базовому полиэтилену типа ПЭ 100 марки ПЭ2НТ11.

## ПОЛИМЕРНЫЕ НОСИТЕЛИ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ

Помогайло А.Д.

*Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка,  
Московской обл. пр. Акад. Семенова, д. 1*

Интенсивное развитие металлокомплексных катализаторов, иммобилизованных на полимерах, в значительной степени иницировалось работами Ю.И. Ермакова по созданию нанесенных катализаторов конструированием на носителях точечных контактов – целенаправленным синтезом охарактеризованных поверхностных соединений. Вне сомнений, этому способствовало и проведение серии Всесоюзных конференций «Катализаторы, содержащие закрепленные комплексы» (Новосибирск, 1977, 1980) и международных симпозиумов «Связь между гомогенным и гетерогенным катализом», проводимых под руководством и с участием Ю.И.Ермакова [1]. Никто не может рассматривать область закрепленных металлокомплексов без признания весьма значительного вклада советских химиков. Например, **проф. Ю.И. Ермаков** выполнил основополагающие работы по синтезу, исследованию строения и изучению каталитических свойств металлоорганических комплексов, закрепленных на оксидах металлов [2].

В этом сообщении мы попытались подытожить – чего же удалось достичь за 50-летие исследований в этой области катализа и, по возможности, наметить перспективы ее развития.

### **Конструкционные принципы иммобилизации металлокомплексов.**

Полимер → подготовка (сшивка, придание пористости, повышение поверхности) → функционализация→иммобилизация→отделение химически не связанных компонентов [3]. Существенное внимание уделяется поиску путей сокращения стадийности. Как правило, полимерные носители обладают низкой удельной активностью, один из способов ее повышения – применение носителей смешанной минерально-полимерной природы (полимеризацией или прививочной полимеризацией функциональных мономеров в присутствии носителей традиционного типа:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , пропиткой растворами полимеров и т.п.). Это позволяет повысить  $S_{уд}$  от нескольких до 200-700 м<sup>2</sup>/г.

**Место полимер-иммобилизованных комплексов в катализе.**

Обсуждаются взаимосвязи между иммобилизованным, ферментативным гомогенным и гетерогенным катализом.

**Субстратное обогащение.** Некоторые места функционализированных полимеров обладают повышенным сродством к субстрату и формируют вблизи активного центра зону с повышенной концентрацией субстрата и осуществляют его дополнительную активацию.

**Концентрационные соотношения.** Одной из возможностей регулирования активности иммобилизованных металлокомплексов является не только общее содержание полимер-связанного металлокомплекса, но и характер его распределения на полимерной матрице. Идеализированный вариант – вынесение изолированных координационно-ненасыщенных металлокомплексов на поверхность полимерного носителя, который может конструироваться на стадии создания катализатора и реже – формироваться в ходе его эксплуатации.

**Влияние температуры** в рассматриваемых системах значительно сложнее, чем в гомогенных или гетерогенных системах, поскольку температурное воздействие испытывает не только катализируемая реакция, но и иммобилизованная система. По этой причине зависимости  $w=f(T)$  имеют сложный, чаще всего колокообразный характер (кривые с максимумом). Если восходящие ветви могут быть объяснены традиционными причинами, то нисходящие – агрегацией металлоцентров, ускоряющейся с повышением температуры, фазовыми превращениями в матрицах металлополимеров и др. «Размораживание» подвижности сегментов, наступающее при определенной температуре, может приводить к изменению координационной ненасыщенности переходного металла в активном центре, его валентного состояния, вызывать димеризацию и ассоциацию комплексов.

Как правило, в области температур, при которых сегменты цепи обладают достаточной подвижностью, и определяющей становится релаксация, относящаяся к переориентации всей макромолекулы носителя, температурный коэффициент реакции становится отрицательным. Таким образом, ограничение поступательной подвижности активных центров – важнейший фактор повышения стабильности и увеличения активности полимер-нанесенных катализаторов.

**Бифункциональные иммобилизованные катализаторы**, в присутствии которых протекают различные согласованные процессы, продукт одного из которых служит субстратом для другого. Механизмы таких превращений, заключающихся в активации последовательных этапов одной многостадийной реакции разными металлоцентрами, достаточно полно исследованы на примерах реакций гидрирования и изомеризации, гидроформилирования с последующей гидрогенизацией, димеризации с сополимеризацией, трехстадийного синтеза 2-этилгексанола из пропилена и синтез-газа и целого ряда других. Для этого макролиганд обладает неограниченными возможностями для объединения (в том числе и контролируемого) в пределах одной матрицы активных центров различных типов. Анализируются требования к конструированию макроячейки, содержащей разные активные центры, включая расстояния между ними для уменьшения диффузионных ограничений.

### **Литература**

- [1] Yu. Yermakov, V. Likholobov (Eds.). Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Proceedings of the Fifth Internat. Symp. VNU Sciencepress: Utrecht. 1986.
- [2] Ф. Хартли. Закрепленные металлокомплексы – новое поколение катализаторов. (Перевод с англ. под ред. д.х.н. Помогайло А.Д.). М. Мир. 1989.
- [3] A.D. Pomogailo. Catalysis by Polymer-Immobilized Metal Complexes. Gordon&Breach. Amsterdam. 1998.

## КИСЛОТНЫЕ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р.,  
Сайфулина Л.Ф., Федорова Е.Д.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск,  
Нефтезаводская, 54, [lavr@ihcp.ru](mailto:lavr@ihcp.ru)*

В работе обобщены данные о методах синтеза, строении и свойствах анион-модифицированных оксидов металлов в аспекте их использования в качестве катализаторов современных процессов для получения экологически чистых моторных топлив и легких алкенов, а также представлены результаты собственных исследований авторов по формированию сульфат- и боратсодержащих оксидов алюминия и циркония как твердых кислотных систем для алкилирования изобутана бутенами ( $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ ), олигомеризации бутенов ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и носителей для полифункциональных катализаторов олигомеризации этилена ( $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций ( $\text{Pt/SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), одностадийного получения пропилена из этилена ( $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). На основе изучения влияния условий осуществления реакций на активность, селективность и стабильность работы катализаторов, а также кинетических закономерностей оценены перспективы их практического использования.

## КОНСТРУИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Суровикин Ю.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,  
Институт проблем переработки углеводородов,  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
Омск-18, ул. 5 Кордная, 29, [suruv@mail.ru](mailto:suruv@mail.ru)*

Подавляющее большинство искусственных углеродных материалов представляет собой различные композиции, состоящие как минимум из двух компонентов, один из которых является матрицей, другой армирующим наполнителем. Важное место среди композиционных углеродных материалов занимают материалы на основе пиролитического углерода (ПУ) в качестве матрицы или связующего. Как показала практика, наиболее эффективное применение пиролитического углерода – осаждение на поверхности пористых тел, которое приводит к существенному изменению эксплуатационных свойств уплотняемого материала.

В целом можно выделить три крупных технологических направления применения ПУ при разработке искусственных углеродных материалов: объемное или поверхностное уплотнение углеграфитовых изделий; формирование углеродной матрицы при создании конструкционных углерод-углеродных (С/С) композитов армированных углеродными волокнами; синтез гранулированных С/С материалов на основе нанодисперсного технического углерода (НДГУ).

В настоящее время матричный синтез гранулированных С/С композиционных материалов является одним из перспективных направлений в создании новых функциональных углеродных материалов различного назначения. Получен новый класс высокопористых углеродных материалов (Техносорб, Сибунит), высокие эксплуатационные качества которых обусловили успешное их применение в различных адсорбционных технологиях, а также в ряде процессов гетерогенного катализа, как в качестве носителей катализаторов, так и катализаторов.

Универсальные возможности технологии матричного синтеза позволяют конструировать конечный продукт с различным уровнем организации структуры

(от атомно-молекулярного до надмолекулярного) и целенаправленно формировать его эксплуатационные свойства.

В докладе рассмотрены основные принципы конструирования гранулированных нанокомпозитов от армирующей системы до вопросов формирования 3D ПУ матрицы и ее последующей термоокислительной обработки. Влияние внутреннего массопереноса на формирование свойств нанокомпозита рассмотрено на основе квазигомогенной модели исходной пористой гранулы НДГУ. Приведено математическое описание процесса формирования 3D ПУ матрицы и установлены оптимальные параметры, определяющие эффективную глубину проникновения реакции образования ПУ.

Особенность технологии получения гранулированных C/C нанокомпозитов позволяет вводить гетероатомы или их соединения на любой из стадий матричного синтеза и выбор способа введения модификатора представляет собой первоочередную задачу при разработке основ конструирования. Важным условием введения модифицирующих добавок является характер распределения новой фазы на поверхности или в объеме готового изделия.

Рассмотрены нанокомпозиты модифицированные кремнием или его соединениями. Приведены методы и основные закономерности синтеза, а также физико-химические свойства нанокомпозитов типа C/SiO<sub>2</sub>, C/SiO<sub>2</sub>/C, SiO<sub>2</sub>/C, которые сочетают в себе преимущества как углеродных, так и кремнеземных материалов.

В результате постадийного исследования процесса модифицирования нанокомпозитов выявлен новый подход синтеза, который позволил получить гранулированный материал, состоящего только из низкотемпературного пироуглерода и провести его детальное исследование. Рассмотрены закономерности формирования 3D ПУ матрицы в условиях нанопористого пространства и результаты исследования взаимосвязи структура – свойство.

Получен новый функциональный углеродный материал на основе низкотемпературного пироуглерода. Приведены результаты исследований свойств этого материала в сравнении с НДГУ и C/C нанокомпозитами.

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И УГЛЕРОДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ИСКОПАЕМОГО И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Иванов И.П., Микова Н.М., Гришечко Л.И.

*Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Красноярск, 660036, Академгородок, 50-24, e-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru)*

В докладе рассмотрены новые методы синтеза НУМ из различных видов ископаемых углей и возобновляемой растительной биомассы. Установлены закономерности химической активации антрацитов, бурых и каменных углей, древесины, лигнина, микрокристаллической целлюлозы при вариации условий термообработки.

### НУМ из ископаемых углей

Способность щелочей к активации антрацитов при 800 °С возрастает в ряду: LiOH < NaOH < KOH. При этом максимально достижимая величина  $S_{БЭТ}$  из антрацита сибирского (АС) составила около 3000 м<sup>2</sup>/г (при суммарном объеме пор до 1,77 см<sup>3</sup>/г и адсорбционной ёмкости по метиленовому голубому 360 мг/г), в то время как для Иловайского антрацита (ИА) удельная поверхность не превысила 1526 м<sup>2</sup>/г. В отсутствие добавок щелочей  $S_{БЭТ}$  продуктов термолиза при 800 °С из природных антрацитов АС и ИА составляет 162 и 120 м<sup>2</sup>/г, соответственно.

Аналогичные закономерности наблюдались и при термощелочной активации каменных углей. НУМ, полученные из каменного угля марки ОС, имеют удельную поверхность до 2187 м<sup>2</sup>/г и суммарный объем пор 0.91 см<sup>3</sup>/г, в то время, как активация NaOH каменного угля марки Д позволяет получать НУМ с удельной поверхностью 2945 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 1.2 см<sup>3</sup>/г.

### НУМ из растительного сырья

Осуществлен подбор условий карбонизации древесины березы, модифицированной фосфорной кислотой, обеспечивающих получение пористых углеродных материалов с удельной поверхностью до 700 м<sup>2</sup>/г. ПУМ с наиболее высокой удельной поверхностью (свыше 2560 м<sup>2</sup>/г) получен путем водной отмывки продукта карбонизации при 400 °С модифицированной Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub> древесины березы. Максимальная удельная поверхность ПУМ, полученных

пиролизом древесины березы, модифицированной КОН, достигает  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$  после карбонизации при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  и последующей отмывки водой.

Термоактивация лигнина КОН и NaOH способствует развитию удельной поверхности получаемых УМ до  $2680 \text{ м}^2/\text{г}$  и пористого объема до  $1,35\text{--}1,39 \text{ см}^3/\text{г}$ . Предварительная карбонизация лигнина при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , предшествующая активации щелочами, несколько снижает удельную поверхность (до  $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), но способствует формированию микропористых УМ с узким распределением пор по размерам ( $1,7\text{--}1,9 \text{ нм}$ ).

Установлено, что микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) подвергается только частичной карбонизации в интервале температур пиролиза  $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Выявлено два типа частиц в твердом продукте пиролиза МКЦ при  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ : углеродные волокна длиной  $100\text{--}500 \text{ }\mu\text{м}$  и клубки волокон целлюлозы размером около  $30\times 20 \text{ }\mu\text{м}$ .

Установлены закономерности формирования пористой структуры НУМ, полученных пиролизом МКЦ, модифицированной фосфорной кислотой, гидроксидом калия, хлоридом цинка. Указанные химические промоторы смещают начало процесса интенсивного термопревращения целлюлозы в низкотемпературную область и способствуют образованию пористых углеродных материалов с удельной поверхностью до  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ .

#### Углеродные аэрогели

Впервые получены и охарактеризованы высокопористые углеродные материалы на основе танина и лигнина. Установлено, что изменение соотношения исходных компонентов мало влияет на общую пористость и плотность материалов аэрогельного типа. Значения пористости такого материала достигает  $90 \%$ , поэтому при этом, материал является достаточно легким и его плотность составляет  $0,29 \text{ г}/\text{см}^3$ . Площади поверхности и объемы микропор углеродных гелей могут превышать  $1100 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,55 \text{ см}^3/\text{г}$ , соответственно.

Путем изменения соотношения исходных компонентов, можно контролировать размер пор танин-лигнин-формальдегидных углеродных аэрогелей. Возможно достижение компромисса между плотностью углеродного материала и площадью его поверхности, в зависимости от областей их дальнейшего использования.



# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**



## НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СЕМЕЙСТВА СИБУНИТ ДЛЯ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Бакланова О.Н.<sup>1</sup>, Плаксин Г.В.<sup>1</sup>, Лихолобов В.А.<sup>1</sup>, Лавренев А.В.<sup>1</sup>,  
Пахомов Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем переработки углеводородов  
Сибирского отделения Российской академии наук, Омск  
E-mail: [baklanova@ihcp.ru](mailto:baklanova@ihcp.ru).

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа имени Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

Набор каталитических процессов, осуществляемых с применением углеродных материалов, постоянно расширяется [1, 2]. Это обусловлено тем, что для каждого нового процесса в последнее время конструируются углеродные материалы со специально подобранными морфологией первичных частиц [3], пористой структурой [4], геометрической формой и размерами гранул [5]. В свое время это привело и к расширению ассортимента известного углеродного материала Сибунит, созданного в 80-е годы сибирскими учеными.

К настоящему времени для материалов типа Сибунит разработаны способы модифицирования поверхности и регулирования ее физико-химических свойств за счет повторного нанесения пироуглерода, осуществления высокотемпературной обработки в инертной среде при температурах до 2200-2500 °С, а также разработаны технологии получения изделий сложной форм в виде экструдатов, микроблоков и блочных изделий сотовой структуры.

К другому направлению модифицирования Сибунита относятся методы, направленные на развитие его микропористости, поскольку известны каталитические процессы, для которых оптимальной является именно микро-мезопористая структура катализатора. Подобным процессом, в частности, является синтез винилацетата из ацетилен и уксусной кислоты.

Поскольку такие показатели Сибунита как химическая чистота и высокая прочность гранул превосходят показатели активных углей, традиционно применяемых в качестве носителя цинкацетатного катализатора для синтеза винилацетата, для создания нового более эффективного катализатора необходимо было обеспечить формирование Сибунита именно с развитой

системой микропор. В рамках решения данной задачи была разработана технология [6], в соответствии с которой на стадии гранулирования технического углерода вводился фурфуроловый спирт, разложение которого на последующей стадии карбонизации, позволяло обеспечивать получение конечного углеродного материала с суммарным объемом пор 0,8–0,9 см<sup>3</sup>/г и объемом микропор 0,21–0,26 см<sup>3</sup>/г. На основе данного носителя был приготовлен катализатор синтеза винилацетата [7] и показано, что применение данного катализатора позволяет увеличить эффективность процесса синтеза винилацетата за счет повышения активности и селективности, а также высокой механической прочности.

В докладе также будут представлены результаты изучения влияния текстурных параметров Сибунита и способа приготовления катализаторов состава Ni-Mo/Сибунит на их активность в реакциях превращения дибензотиофена (ДБТ) и 1-метилнафталина (1-МН). Эти работы были начаты еще в 1980-х годах [8] и было показано, что использование Сибунита в качестве носителя катализатора гидрообессеривания приводит к повышению активности в 1,5-2 раза. Полученные нами результаты также показали высокую активность и селективность катализаторов состава Ni-Mo/Сибунит по сравнению с традиционными катализаторами гидроочистки на оксиде алюминия.

## Литература

- [1] Li Y., Li Zhen-Guo, Ren-Xian Zhou // J. of Molecular Catalysis A: Chemical, v.279, p.140.
- [2] Mondai K.C., Cele L.M., Witcomb M.J. // Catalysis Communications. 2008, v.8, p.494.
- [3] Xiao Y., Liu Y., Cheng L. // Carbon, 2006, v.44, No 8, p.1589.
- [4] Dubey A., Mishra B.G., Sachdev D. // Applied Catalysis. A: General, 2008, v.338, p.20.
- [5] A.F. Perez-Cadenas, M.M. Zieverink, F. Kapteijn. Carbon, 2006, v.44, No1, p.173.
- [6] Патент РФ 2451547.
- [7] Патент РФ 2464089.
- [8] Yermakov Y.I., Starsev A.N., Shuropat et al. // React. Kinet. Catal. Lett., 1988, v.36, p.65.

## НАНЕСЕННЫЕ Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SiO<sub>2</sub>) КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Бикметова Л.И.<sup>1</sup>, Казанцев К.В.<sup>1</sup>, Затолокина Е.В.<sup>1</sup>, Смоликов М.Д.<sup>1,2</sup>,  
Белый А.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск,  
ул. Нефтезаводская, 54, [lbikmetova@ihcp.ru](mailto:lbikmetova@ihcp.ru)

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, Омск

Процесс изомеризации пентан-гексановой фракции активно внедряется в современную структуру нефтеперерабатывающих заводов России, так как позволяет получать высокооктановые компоненты бензинов, соответствующие требованиям «Технического регламента» по классам топлив 4 и 5 [1]. Среди катализаторов процесса изомеризации все более широкое применение находят системы на основе сульфатированного диоксида циркония (SZ). Эти катализаторы работают в термодинамически благоприятном для образования разветвленных изомеров интервале температур 140-220 °С, устойчивы к примесям в сырье и способны к регенерации.

В данной работе были приготовлены и исследованы нанесенные Pt/SZ катализаторы. В качестве носителей были выбраны  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, благодаря их высокой термической устойчивости и возможности варьировать текстурные характеристики матрицы, а также широкой распространенности и применению в качестве носителей для катализаторов.

Катализаторы готовили пропиткой носителей растворами неорганических солей циркония (Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZrOCl<sub>2</sub> ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Были использованы два способа приготовления: способ термолиза Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, когда образцы после пропитки солью циркония прокаливали в муфеле при 650-800 °С. При втором способе проводили гидролиз солей циркония, закрепленных в порах носителя, обработкой раствором аммиака. Содержание сульфат-ионов регулировали изменением концентрации серной кислоты, которую вносили после высокотемпературной обработки. Платину наносили из раствора гексахлороплатиновой кислоты. После сушки катализатор прокаливали в токе осушенного воздуха при 450-500 °С.

Полученные образцы испытывали в реакции изомеризации н-гексана в интервале температур 140-220 °С при P = 15 атм, ОСПС = 0,5-2 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/н-С<sub>6</sub> = 3 моль/моль.

В работе было исследовано влияние на каталитические показатели таких параметров приготовления как: природа и пористая структура носителя, модифицирование носителя добавками Sn, предшественник  $ZrO_2$ , метод нанесения на носитель, число пропиток раствором соли циркония, температура прокалывания, концентрация  $H_2SO_4$  на стадии сульфатирования.

Испытания в реакции изомеризации приготовленных катализаторов показало, что наибольшую активность проявляют Pt/SZ катализаторы нанесенные на  $Al_2O_3$ , приготовленные методом термолиза  $Zr(SO_4)_2$  в порах носителя. Содержание активного компонента (SZ) в катализаторах при этом составляло 25-30 % мас. Испытания в реакции изомеризации н-гексана показали, что при температуре 140-160 °С нанесенные катализаторы обеспечивают выход суммы 2,2- и 2,3-диметилбутанов на уровне 34-36 % мас. при выходе стабильного катализата  $C_{5+}$  на уровне 96-98 % мас.

Полученные результаты свидетельствуют, что нанесенные Pt/SZ/ $Al_2O_3$  катализаторы, в которых содержание активного компонента (SZ) в 2-2,5 раза ниже, чем для аналогичных по качеству массивных катализаторов, могут быть использованы для изомеризации  $C_5-C_6$  фракций с целью получения высокооктанового компонента. Нанесенные катализаторы по качеству продуктов изомеризации (выход изомеров, глубина изомеризации, октановое число) сопоставимы с массивными катализаторами изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония.

РФА, химический анализ и исследование текстурных свойств образцов были выполнены на базе оборудования Омского регионального центра коллективного пользования ОНЦ СО РАН.

## Литература

[1] Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА

**Булучевский Е.А.<sup>1,2</sup>, Сайфулина Л.Ф.<sup>1</sup>, Лавренов А.В.<sup>1</sup>**

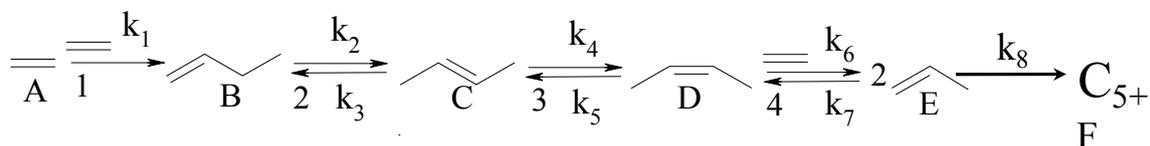
<sup>1</sup>*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Россия, Омск, ул. Нефтезаводская, 54,  
Факс: (3812) 646-156; e-mail: [bulu@ihcp.ru](mailto:bulu@ihcp.ru)*

<sup>2</sup>*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»,  
644077, Россия, Омск, проспект Мира, 55 а,  
Факс: (3812) 670-104; e-mail: [rector@omsu.ru](mailto:rector@omsu.ru)*

Производство пропилена в мире сегодня превышает 80 млн. тонн в год и возрастает не менее чем на 6 % ежегодно, однако спрос растет еще большими темпами. В качестве перспективной технологии получения, наряду с дегидрированием пропана и вариантами глубокого каталитического крекинга рассматривается прямой синтез из этилена, основанный на осуществлении реакций димеризации этилена, позиционной изомеризации бутенов и метатезиса бутенов-2 с этиленом на одном полифункциональном катализаторе. Из литературы известно использование в качестве таких катализаторов систем, содержащих никель (палладий) и рений, например NiSO<sub>4</sub>/Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, однако исследование таких процессов на сегодняшний день ограничивается лишь лабораторным тестированием образцов катализаторов.

В данной работе сделана попытка моделирования режимов работы промышленного реактора одностадийного синтеза пропилена из этилена на катализаторе PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Кинетическая модель процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена была составлена согласно схеме (рис. 1).

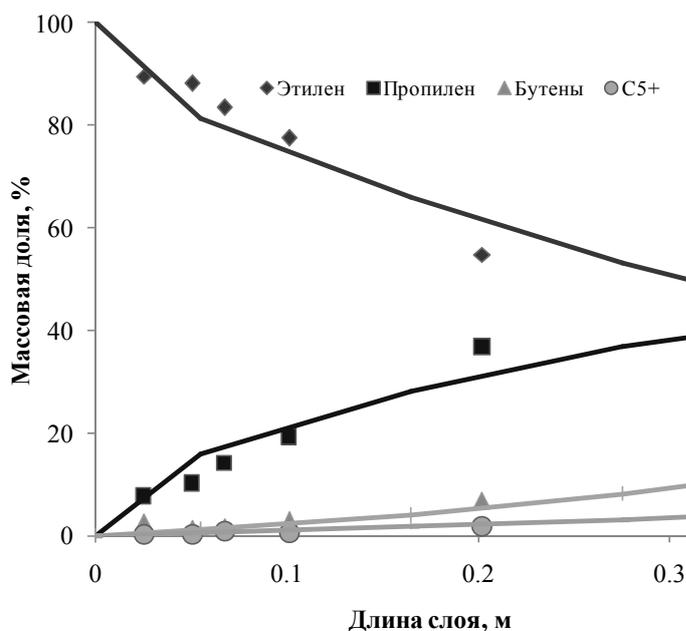


**Рис. 1.** Схема превращения этилена в пропилен с учетом основных и побочных превращений

При этом считалось, что реакции 2-7 протекают до состояния равновесия.

Для определения параметров модели была проведена серия экспериментов в лабораторном реакторе при температурах 40-100 °С, давлениях 0,1-1,0 МПа и массовых скоростях подачи сырья, 0,3-4 ч<sup>-1</sup>. На основании полученных данных

решалась обратная кинетическая задача, которая сводилась к определению в системе двух констант необратимых реакций олигомеризации -  $k_1$  и  $k_8$ . Решение показало, что значение  $k_1$  при 40 °С составляет  $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_8$  –  $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а наблюдаемые значения энергии активации для обеих реакций составили 20-24 кДж/моль. Пример описания экспериментальных данных расчетной зависимостью приведен на рис. 2.



**Рис. 2.** Сопоставление экспериментальных (точки) и расчетных (кривые) профилей концентрации основных реагентов по длине слоя при 40 °С и атмосферном давлении

На основании полученных данных был сделан расчет режимов работы промышленных реакторов, который показал, что разогрев для реактора адиабатического типа может превышать 300 °С. Поскольку максимальная с термодинамической точки зрения селективность процесса обеспечивается при температурах 40-80 °С, адиабатический режим является для него неприемлемым. Таким образом при выборе типа реактора следует остановиться на реакторе с интенсивным теплоотводом, например, трубчатого типа. При температуре 60 °С оптимальное время контакта для такого реактора составляет 6 с. При этом, согласно результатам расчета, выход пропиленов за проход может превышать 50 мас. %.

## СИНТЕЗ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

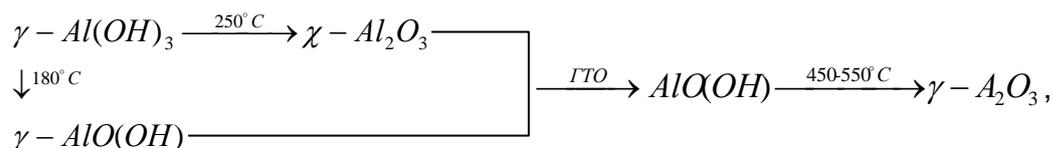
Егорова С.Р., Ламберов А.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань*

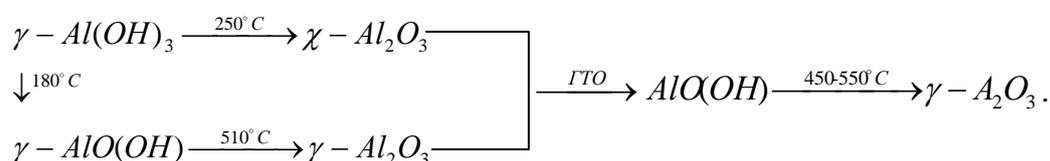
В промышленном гетерогенном катализе особое место занимают газофазные процессы с кипящим слоем микросферического катализатора. Активность и селективность микросферических катализаторов во многом определяются поверхностной концентрацией и химическим составом активной фазы. При использовании катализаторов пропиточного типа параметры пористой системы, устойчивость к истиранию, абразивные свойства, теплоемкость, термическая стабильность и частично селективность определяются природой и свойствами применяемых носителей. Для таких нефтехимических процессов, как дегидрирование изобутана или изопентана и окислительное хлорирование этилена в качестве микросферических носителей, как правило, используются оксиды алюминия с высокой (до  $\sim 180 \text{ м}^2/\text{г}$ ) удельной поверхностью [1-3]. При этом наиболее оптимально применять монофазный оксид алюминия со структурой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученный из бемита или псевдобемита, в котором, как известно [4-7], величина удельной поверхности может быть сформирована в широком интервале значений, а кристаллическая структура не изменяется до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве исходного сырья при синтезе алюмооксидных носителей чаще всего используют гиббсит. Размеры флокул гиббсита варьируются от 0,1 до 500 мкм и зависят от условий кристаллизации, что позволяет формировать гранулометрический состав катализатора для конкретных газодинамических условий кипящего слоя. В качестве предшественника алюмооксидного носителя непосредственно флокулы гиббсита не используют ввиду низкой (менее  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ ) величины поверхности.

Формирование монофазного бемита или псевдобемита в объеме такой флокулы позволит получить после дегидратации алюмооксидный носитель со структурой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с высокой прочностью и низкой кислотностью. Для решения поставленной задачи предложено провести гидротермальную обработку продуктов термического разложения гиббсита до бемита. В зависимости от температуры дегидратации из гиббсита возможно получение сложных смесей

гидроксида и/или оксидов алюминия:  $\gamma\text{-AlO(OH)}$  и  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $450\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ . В обоих случаях в результате гидротермальной обработки в относительно мягких условиях ( $130\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ ) может быть получен гидроксид алюминия бемитной морфологии, последующая дегидратация которого приведет к получению монофазного носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При этом термическую обработку гиббсита необходимо осуществлять в условиях, способствующих формированию фаз бемита и  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$



а не фаз  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



При реализации первого варианта (через промежуточные фазы бемита и  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) повышается прочность флокул за счет формирования дополнительных кристаллизационных связей  $\equiv\text{Al-OH-Al}\equiv$  между частицами бемита, полученными при дегидратации гиббсита, и частицами бемита, образующимися при рекристаллизации  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  в гидротермальных условиях.

Изучено влияние условий гидротермальной обработки продуктов термического разложения гиббсита на фазовый состав. Проведен анализ кинетических закономерностей и выявлен механизма кристаллизации бемита при дегидратации гиббсита, гидратации  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  как индивидуальных фаз, так и фаз, входящих в состав продуктов термического разложения гиббсита. Выполнен анализ изменений в пористой системе, физико-механических характеристик, абразивной активности получаемых бемитных носителей. Установлены оптимальные условия гидротермальной обработки, обеспечивающие формирование монофазного бемитного носителя с максимальной устойчивостью к истиранию флокул в кипящем слое

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМОВ ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ SM2 И SM3 ПРИ СИНТЕЗЕ SAPO-31 И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pd-SAPO-31 В РЕАКЦИИ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ОКТАНА

Ечевский Г.В.<sup>1</sup>, Токтарев А.В.<sup>1</sup>, Вэй Синь<sup>2</sup>, У Вэй<sup>2</sup>

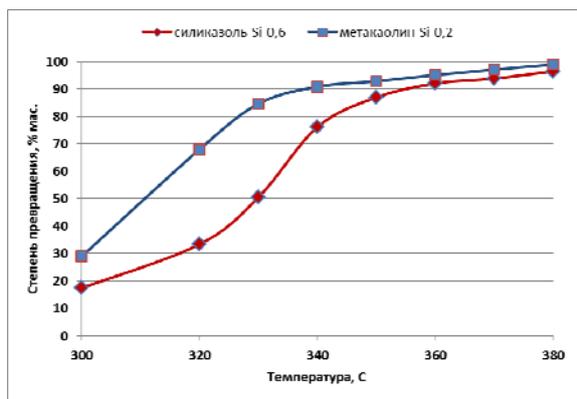
<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, [egv@catalysis.ru](mailto:egv@catalysis.ru)

<sup>2</sup>Хэйлунцзянский университет, Харбин, Китай, [marywu64@126.com](mailto:marywu64@126.com)

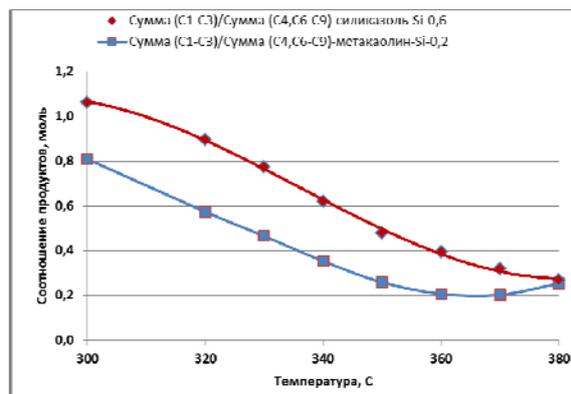
Впервые был отработан синтез фазово-чистых образцов SAPO-31 при использовании в качестве источника кремния метакаолина ( $\text{SiO}_2 = 54,8 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 42,1 \%$ ), прокален при  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ) вместо силиказоля. Комплексом физико-химических методов сравнены свойства образцов, синтезированных гидротермальным методом с использованием силиказоля и метакаолина в качестве источника кремния. Проведено сравнение физико-химических и каталитических свойств бифункциональных катализаторов, приготовленных на основе этих SAPO-31, в реакции гидроизомеризации н-декана. При использовании силиказоля в качестве источника кремния, мольное отношение Si/Al в реакционной смеси при синтезе было равно 0,6, при этом синтезирован фазово-чистый SAPO-31 (силиказоль-0,6). При использовании метакаолина в качестве источника кремния, мольное отношение Si/Al в реакционной смеси при синтезе было равно 0,2, при этом также синтезирован фазово-чистый SAPO-31 (метакаолин-0,2). Затем на основе этих образцов были приготовлены бифункциональные катализаторы нанесением Pd в количестве 0,5 % мас. Образцы были исследованы в реакции гидроизомеризации н-декана в диапазоне температур  $300\text{--}380 \text{ }^\circ\text{C}$  при прочих равных условиях (загрузка катализатора 1 г,  $P = 2 \text{ MPa}$ ,  $\text{H}_2 = 40 \text{ мл/мин}$ ,  $\text{WHSV} = 2,6 \text{ ч}^{-1}$ , время реакции 180 мин).

В соответствии с рисунком 1 следует, что синтез SAPO-31 с использованием метакаолина приводит к получению более активных катализаторов (при введении меньшего количества кремния температура достижения одинаковой степени превращения уменьшается на  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), что обусловлено большей кислотностью SAPO-31. В соответствии с рисунком 2 с ростом температуры в исследованном диапазоне для обоих катализаторов

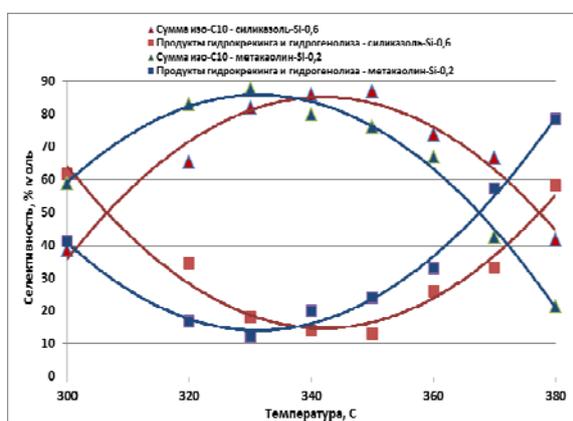
наблюдается переход механизма образования побочных продуктов от реакции гидрогенолиза к реакции гидрокрекинга.



**Рис. 1.** Степень превращения н-декана в зависимости от температуры реакции гидроизомеризации



**Рис. 2.** Мольное отношение легких продуктов расщепления н-декана к тяжелым



**Рис. 3.** Селективность превращения н-декана по направлениям изомеризации и гидрогенолиза/гидрокрекинга в зависимости от температуры реакции

Большая величина кислотности катализатора, синтезированного на основе метакаолина, позволяет понизить оптимальную область

температур гидроизомеризации на 20-30 °С.

Показано, что преобладание механизмов изоморфного замещения SM2 или SM3 при синтезе силикоалюмофосфатов структурного типа АТО, и, соответственно, концентрация кислотных центров и их сила в определяющей степени зависят не от концентрации кремния, как это утверждалось ранее, а от типа источника кремния, используемого для синтеза SAPO-31. Вероятнее всего это связано с различной морфологией частиц исходного соединения (сферические частицы размером 30-40 нм в случае силиказоля, и очень тонкие нанопластины в случае метакаолина), приводящей к различной степени участия кремния в изоморфном замещении, и, как следствие, к различной кислотности синтезированного SAPO-31.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант ГФЕН\_а № 14-03-91166).

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $VO_x/TiO_2$ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

**Каичев В.В.<sup>1</sup>, Сараев А.А.<sup>1</sup>, Детвилер М.Д.<sup>2</sup>, Землянов Д.Ю.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск 630090,  
пр-т Академика Лаврентьева, 5. E-mail: [vyk@catalysis.ru](mailto:vyk@catalysis.ru)*

<sup>2</sup>*Birck Nanotechnology Center, Purdue University, 1205 West State Street,  
West Lafayette, IN 47907-2100, USA*

Метод атомно-слоевого осаждения (atomic layer deposition - ALD) оксидных и металлических слоев активно используется для нанесения диэлектрических пленок при создании различных микроэлектронных устройств [1,2]. Метод основан на поверхностно-контролируемом осаждении слоев с использованием металлоорганических прекурсоров, т.е. в каждом цикле количество осажденного материала является постоянным. В данной работе рассматривается возможность применения метода ALD для синтеза модельных катализаторов селективного окисления спиртов.

Как было показано ранее, монослойные катализаторы  $V_2O_5/TiO_2$  проявляют высокую активность в окислении формальдегида в муравьиную кислоту [3], метанола в диметоксиметан и метилформиат [4], а также в окислении этанола в ацетальдигид и уксусную кислоту. Для изучения строения активных центров данных катализаторов с помощью метода ALD был приготовлен модельный катализатор  $VO_x/TiO_2(110)$ . В качестве прекурсора использовали изопропоксид ванадия (vanadium(V) tri-isopropoxy oxide). Перед проведением осаждения, поверхность подложки – монокристалла  $TiO_2(110)$  очищали от примесей с помощью ионного травления и обработки в кислороде. Чистота и структура поверхности контролировались методами РФЭС и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Каждый цикл осаждения ванадия включал в себя обработку монокристалла в парах изопропоксида ванадия при 190 °С для формирования слоя адсорбированных молекул прекурсора и последующую обработку в кислороде при 350 °С для удаления с поверхности углерод-содержащих примесей.

Процесс роста пленки оксида ванадия был изучен с помощью методов РФЭС, ДМЭ и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Впервые показано, что на поверхности  $TiO_2(110)$  происходит эпитаксиальный рост слоя оксида ванадия. После 4 циклов осаждения

формируется монослойное покрытие. Изучена термическая стабильность данного монослойного покрытия при обработке в кислороде. Методами РФЭС и СХПЭЭ изучена адсорбция метанола на поверхности модельного катализатора. Показано, что уже при комнатной температуре метанол диссоциирует с образованием метокси- и гидроксильных групп. Изучено изменение состояния ванадия в условиях реакции окисления метанола.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00128).

### Литература

- [1] V. Miikkulainen, M. Leskela, M. Ritala, R.L. Puurunen, *J. Appl. Phys.*, 2013, **103**, 021301.
- [2] H. Geng, T. Lin, A.J. Latha, H.-L. Hwang, F.A. Kuznetsov, T.P. Smirnova, A.A. Saraev, V.V. Kaichev, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**, 123905.
- [3] E.V. Danilevich, G.Ya. Popova, T.V. Andrushkevich, V.V. Kaichev, I.G. Danilova, Yu.A. Chesalov, V.A. Rogov, V.I. Bukhtiyarov, V.N. Parmon, *Appl. Catal. A*, 2014, **475**, 98.
- [4] V.V. Kaichev, G.Ya. Popova, Yu.A. Chesalov, A.A. Saraev, D.Y. Zemlyanov, S.A. Beloshapkin, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov, *J. Catal.*, 2014, **311**, 59-70.

## КАПИЛЛЯРНЫЙ МИКРОРЕАКТОР С PdZn/(Ti, Ce)O<sub>2</sub> ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА

Охлопкова Л.Б.<sup>1</sup>, Керженцев М.А.<sup>1</sup>, Исмагилов З.Р.<sup>1,2</sup>

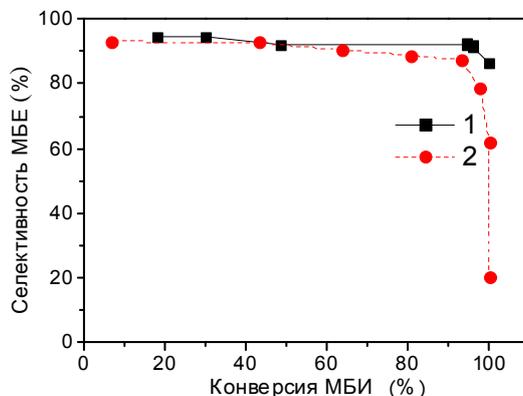
<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск 630090, просп. Академика Лаврентьева, 5, Россия, [mila65@catalysis.ru](mailto:mila65@catalysis.ru)

<sup>2</sup>Институт углехимии и материаловедения СО РАН, Советский пр., 18, Кемерово 650000, Россия

В последнее десятилетие в мире отмечен активный интерес к новому применению кварцевого капилляра в качестве микрореактора для многофазных реакций. Применение этой системы в процессах тонкого химического синтеза направлено на устранение лимитирования массо- и теплопереноса и повышение селективности в последовательных реакциях. Одной из стадий синтеза парфюмерных веществ и витаминов является полугидрирование ацетиленовых спиртов. В качестве катализаторов для селективного гидрирования были разработаны тонкие пленки с внедренными наночастицами, которые синтезировали золь-гель методом в присутствии темплата и раствора предшественника. Допирование Се позволяет повысить стабильность покрытий на основе мезопористой матрицы оксида титана [1]. В данной работе представлены результаты исследования гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ол (МБИ) в микрокапиллярном реакторе с Се-допированным покрытием на основе TiO<sub>2</sub>, содержащем внедренные Pd и Pd<sub>80</sub>Zn<sub>20</sub> наночастицы. Проведено сравнительное исследование Pd<sub>80</sub>Zn<sub>20</sub>/(Ti,Ce)O<sub>2</sub> катализатора в виде порошка и покрытия в периодическом реакторе при давлении водорода 5 атм и микрокапиллярном реакторе с внутренним диаметром 250 мкм, соответственно.

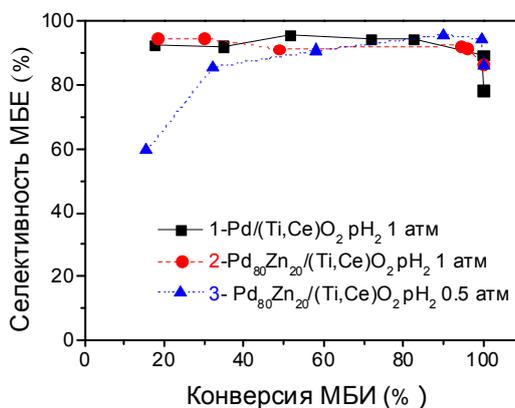
Более высокая селективность по 2-метил-3-бутен-2-олу (МБЕ) была получена в микрокапиллярном реакторе по сравнению с загрузочным реактором, при этом катализатор не нужно выделять от реакционного раствора (рис. 1). Конверсия МБИ уменьшается с увеличением скорости потока жидкости. В условиях эксперимента был реализован кольцевой двухфазный поток. Времена контакта были рассчитаны с применением уравнения Локарта-Мартинелли-Хишолма. Было изучено влияние времени контакта, парциального давления водорода и состава активного компонента на активность и селективность в гидрировании МБИ. Скорость гидрирования составила 0.58 моль/мольPd/сек и 0.52 моль/мольPd/сек на покрытиях Pd/(Ti,Ce)O<sub>2</sub> и

$\text{Pd}_{80}\text{Zn}_{20}/(\text{Ti,Ce})\text{O}_2$ , соответственно, и была на порядок больше по сравнению с промышленным катализатором Линдлара. В присутствии Zn и при уменьшении парциального давления  $\text{H}_2$  до 0.5 атм селективность по МБЕ увеличивалась до 94 % при 99,8 % конверсии на покрытии с  $\text{Pd}_{80}\text{Zn}_{20}/(\text{Ti,Ce})\text{O}_2$  (рис. 2).



**Рис. 1.** Селективность по МБЕ в зависимости от конверсии МБИ.

- 1).  $\text{Pd}_{80}\text{Zn}_{20}/(\text{Ti,Ce})\text{O}_2$  – в микрокапиллярном реакторе; скорость потока жидкости 0.02 мл/мин, МБИ 0.2М, скорость потока  $\text{H}_2$  2.00 мл/мин, парциальное давление  $\text{H}_2$  1 атм, температура 313 К,
- 2).  $\text{Pd}_{80}\text{Zn}_{20}/(\text{Ti,Ce})\text{O}_2$  – в реакторе загрузочного типа; 0.1 М МБИ в растворе метанола (50 мл), 0.2 мг Pd, 333 К, 5 атм  $\text{H}_2$ , скорость перемешивания 2000 мин<sup>-1</sup>



**Рис. 2.** Селективность по МБЕ в зависимости от конверсии МБИ в микрокапиллярном реакторе.

- 1).  $\text{Pd}/(\text{Ti,Ce})\text{O}_2$  парциальное давление  $\text{H}_2$  1 атм,
- 2).  $\text{Pd}_{80}\text{Zn}_{20}/(\text{Ti,Ce})\text{O}_2$  парциальное давление  $\text{H}_2$  1 атм,
- 3).  $\text{Pd}_{80}\text{Zn}_{20}/(\text{Ti,Ce})\text{O}_2$  парциальное давление водорода 0.5 атм, скорость потока  $\text{H}_2$  2 мл/мин, температура 323 К

Работа выполнена при поддержке президиума СО РАН (Интеграционный проект № 76).

## Литература

- [1] L.B. Okhlopkova, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, *Surf. Eng.* 2015, **31**, 78.

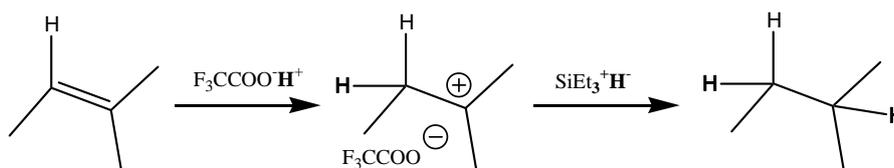
## РЕАКЦИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ СМЕСЕЙ ОЛЕФИН - НАФТЕН НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ КАК АНАЛОГ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ИОННОГО ГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Лихолобов В.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения  
Российской академии наук, Омск, Нефтезаводская, 54, E-mail: [potap@ihcp.ru](mailto:potap@ihcp.ru)*

Реакции межмолекулярного переноса водорода играют важную роль в превращениях углеводородов в процессах нефтепереработки. Под реакцией межмолекулярного переноса водорода как правило подразумевается реакция переноса водорода от нафтенных (доноров водорода) к олефинам (акцепторам водорода) с образованием аренов и парафинов соответственно.

Реакции ионного гидрирования подробно изучены в работах [1, 2]. Ионное гидрирование олефинов – гомогенная реакция, протекающая в очень мягких условиях. Метод ионного гидрирования состоит в последовательном насыщении непредельного соединения под действием сначала протонной кислоты и далее донора гидрид-ионов. Примером может служить реакция насыщения 2-метил-бутена-2 сначала протоном трифторуксусной кислоты, а затем гидридтриэтилсиланом (рис. 1).

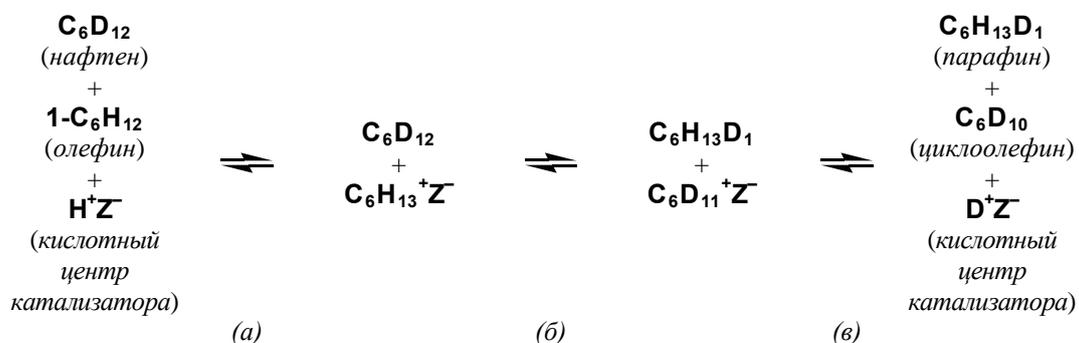


**Рис. 1.** Ионное гидрирование 2-метил-бутена-2

В работе исследованы превращения модельной смеси 1-гексен – циклогексан на цеолитсодержащем катализаторе. Для исследования межмолекулярного переноса водорода использована дейтериевая форма циклогексана. Эксперименты выполнены на проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Температура процесса – 450 °С, массовое соотношение катализатор : углеводороды равно 3, массовая скорость подачи сырья – 10 ч<sup>-1</sup>. Катализатор включал в себя цеолиты HREY и HZSM-5,

аморфный алюмосиликат, оксид алюминия, монтмориллонит и смешанный оксид магния и алюминия.

На основании результатов экспериментов с использованием дейтериевых форм углеводородов предположен механизм межмолекулярного переноса водорода от циклогексана к 1-гексену, представленный на рис. 2.



**Рис. 2.** Предполагаемый стадийный механизм межмолекулярного переноса водорода

На первой стадии (рис. 2, а) происходит активация молекулы олефина (акцептора водорода) на кислотном центре с образованием карбокатиона. На следующей стадии (рис. 2, б) происходит взаимодействие поверхностного карбокатиона с молекулой донора водорода. В результате переноса одного D<sup>-</sup>-иона образуется парафин с одним атомом дейтерия и поверхностный карбокатион с участием остатка донора водорода. В результате превращения карбокатиона происходит восстановление активного центра катализатора и образование циклогексена (рис. 2, в).

Источниками водорода при предлагаемом стадийном механизме переноса водорода на цеолитсодержащих катализаторах являются 1) кислотный центр Бренстеда катализатора и 2) гидрид-ион углеводорода – донора водорода. Таким образом, механизм межмолекулярного переноса водорода на цеолитсодержащих катализаторах подобен механизму гомогенных реакций ионного гидрирования олефинов. При этом роль протонной кислоты выполняет бренстедовский кислотный центр катализатора, а донора гидрид-ионов – нафтен.

## Литература

- [1] Д.Н. Курсанов и др. Ионное гидрирование. М. – *Химия*, 1979. – 192 с.  
 [2] P.D. Bartlett, J.D. McCollum., *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78** (7), 1441.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА И ДВУХАТОМНОЙ ГАЗООБРАЗНОЙ СЕРЫ

Старцев А.Н.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
[Startsev@catalysis.ru](mailto:Startsev@catalysis.ru)*

Изучены основные закономерности реакции разложения сероводорода



которая протекает на платиновых катализаторах при комнатной температуре с конверсией сероводорода ~15 % с образованием водорода и двухатомной газообразной серы в основном триплетном состоянии [1-4]. Термодинамика реакции (1) сопоставлена с термическим процессом разложения  $\text{H}_2\text{S}$ , где образуется двухатомная сера в метастабильном синглетном состоянии. Рассматривается механизм реакции (1) на платиновых катализаторах.

Равновесие реакции (1) может быть смещено вправо за счет удаления газообразной серы из зоны реакции, например, при проведении реакции в трехфазном режиме [5], когда твердый катализатор помещен в слой растворителя, способного растворять образующуюся серу (табл.). Конверсия  $\text{H}_2\text{S}$  существенно возрастает по сравнению с газовой фазой даже при размещении катализатора под слоем воды, что связано с хорошей растворимостью газообразной серы в воде. Однако наилучший эффект получен при использовании водных растворов моноэтаноламина (МЭА) и карбоната натрия, широко используемых в промышленности для извлечения серы из «хвостовых» газов, а также гидразина (табл.).

При пропускании сероводорода через стружку нержавеющей стали (СНС), помещенную в водный раствор МЭА, в газовой фазе хроматографически наблюдается выделение водорода (рис. 1) при конверсии  $\text{H}_2\text{S}$ , близкой к 100 % (табл.), а сера аккумулируется в растворе в виде двухатомной молекулы. Рассматриваются некоторые возможности извлечения серы из растворов и ее использование для синтеза новых химических соединений.

Таким образом, разложение  $\text{H}_2\text{S}$  на металлических катализаторах при комнатной температуре открывает широкую перспективу получения водорода

из неисчерпаемого и возобновляемого сырья, в то же время утилизируется весьма токсичный побочный продукт – сероводород.

**Таблица.** Разложение  $H_2S$  на  $CH_4$ , помещенной в растворитель.  
Масса катализатора 5 г, температура реакции комнатная

Растворитель	Объем, мл	$H_2S$ , ммоль		Конверсия $H_2S$ %	Масса $S^*$ в растворе, г
		подано	не прореагировало		
Газ. фаза	-	9.23	8.81	4.6	-
Вода	180	11.8	9.7	17.2	0
Этанол	100	12.7	6.09	52.2	0.10
5 % гидразин	77	19.5	0.29	98.5	0.46
5 % МЭА	200	110.6	2.3	97.9	3.64
$Na_2CO_3$ [Na] = 0.84 %	100	53.4	10.9	79.6	1.30

\* - данные рентгенофлуоресцентного анализа после удаления не прореагировавшего сероводорода в потоке аргона



**Рис. 1.** Выделение  $H_2$  при пропускании  $H_2S$  через  $CH_4$ , помещенную в 5 % раствор МЭА

## Литература

- [1] A.N. Startsev, O.V. Kruglyakova, Yu.A. Chesalov, S.Ph. Ruzankin, E.A. Kravtsov, T.V. Larina, E.A. Paukshtis, *Top. Catal.* 2013. **56**, 969.
- [2] A.N. Startsev, O.V. Kruglyakova, *J Chem Chem Eng.* 2013. **7**, 1007.
- [3] А.Н. Старцев, О.В. Круглякова, С.Ф. Рузанкин, Н.Н. Булгаков, Ю.А. Чесалов, Е.А. Кравцов, В.И. Жейвот, Т.В. Ларина, Е.А. Паукштис. *Ж. Физ. Хим.*, 2014, **88**, 943.
- [4] A.N. Startsev, N.N. Bulgakov, S.Ph. Ruzankin, O.V. Kruglyakova, E.A. Paukshtis. *J. Sulf. Chem.* 2015. DOI: 10.1080/17415993.2015.1010533 (accepted for publication).
- [5] А.Н. Старцев, А.В. Пашигрева, О.В. Ворошина, И.И. Захаров, В.Н. Пармон. *Патент* Ru 2,261,838 (10.10.2005). *Патент* Uk 81,088 (26.11.2007). *Патент* Kz 57,481 (15.12.2008). *Patent* US 7,611,685 (20.12.2007).

## ТИТАНМАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА: ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОНОМЕРА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

**Барабанов А.А., Сукулова В.В., Захаров В.А., Мацько М.А.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
просп. Академика Лаврентьева, 5, [barabanov@catalysis.ru](mailto:barabanov@catalysis.ru)*

Получены данные о влиянии концентрации мономера и температуры полимеризации на число активных центров при полимеризации этилена на титанмагниевого катализаторах. Методом ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода были исследованы титанмагниевого катализаторы, различающиеся составом, и производящие полимер с различными молекулярно-массовыми характеристиками.

Было найдено, что при увеличении давления мономера в интервале 0.5-4 бар происходит существенное увеличение числа активных центров и сужение молекулярно-массового распределения получаемого полимера. Эти эффекты наиболее ярко проявляются при повышенной концентрации алюминийорганического активатора. Показано, что влияние концентрации мономера на число активных центров является причиной отклонения наблюдаемого порядка скорости полимеризации по мономеру от единицы.

Найдено, что увеличение температуры полимеризации от 40 до 80 °С приводит к увеличению числа активных центров. Из температурной зависимости константы скорости роста рассчитаны энергии активации реакции роста ( $E_P$ ). Эти величины существенно ниже эффективных энергий активации ( $E_{eff}$ ), рассчитываемых из температурной зависимости скорости полимеризации. Показано, что разница между величинами  $E_P$  и  $E_{eff}$  обусловлена изменением числа активных центров при изменении температуры полимеризации.

На основании анализа полученных кинетических данных предложена схема, позволяющая объяснить причины изменения числа активных центров при изменении концентрации мономера и температуры полимеризации. Схема базируется на обратимой адсорбции алюминийорганического активатора на предшественниках активных центров (алкилированных атомах титана).

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ПИРОЛИЗА, ТЕРМООКСИДЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ И ГОРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

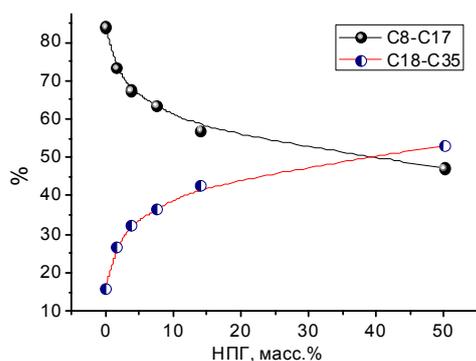
**Бревнов П.Н.<sup>1</sup>, Крашенинников В.Г.<sup>1</sup>, Ломакин С.М.<sup>2</sup>, Монахова Т.В.<sup>2</sup>,  
Коверзанова Е.В.<sup>1</sup>, Усачев С.В.<sup>1</sup>, Новокшонова Л.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,  
Москва, E-mail: [pbrevnov@rambler.ru](mailto:pbrevnov@rambler.ru)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля  
Российской академии наук, Москва

В последнее время в мире активно ведутся исследования по разработке нанокomпозиционных материалов на основе различных полимерных матриц с применением наноразмерных наполнителей разного типа. Применение наноразмерных наполнителей дает возможность значительно модифицировать комплекс свойств полимерного материала уже при низком содержании наполнителя. В данной работе проведено исследование влияния нанопластин графита (НПГ) на процессы пиролиза, термоокислительной деструкции и горения полиэтилена. Нанокomпозиционные материалы были синтезированы методом полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*). Содержание наполнителей варьировалось в широких пределах (1-50 масс. %).

Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов пиролиза нанокomпозитов ПЭ-НПГ показал, что повышение содержания НПГ в композите приводит к увеличению доли тяжелых углеводородов (Рис. 1). Состав продуктов пиролиза ПЭ в основном определяются реакциями внутри- и межмолекулярного трансфера водорода. Вероятно, введение нанопластин влияет на интенсивность этих процессов в результате ограничения подвижности макромолекул.



**Рис. 1.** Содержание фракции легких (C9-C17) и тяжелых (C18-C35) углеводородов в продуктах пиролиза нанокomпозитов ПЭ-НПГ в зависимости от содержания наполнителя

В то же время, термогравиметрический анализ показал, что при термодеструкции в инертной среде композиты с НПГ характеризуются заметным повышением термостабильности по сравнению с ненаполненным ПЭ в результате образования защитного барьерного слоя из нанопластин, затрудняющего процессы массопереноса.

Исследование процесса горения нанокompозитов на кон-калориметре показало снижение скорости тепловыделения по сравнению с ненаполненным ПЭ, что может быть результатом как барьерного влияния нанопластин, так и повышения содержания тяжелых углеводородов в продуктах термодеструкции.

Для оценки влияния нанопластин графита на процесс термоокисления ПЭ была исследована кинетика поглощения кислорода при 160 °С. Повышение содержания НПГ в композитах приводит к увеличению периода индукции термоокисления и снижению скорости поглощения кислорода, что говорит об антиокислительном действии нанопластин графита.

Исследование процесса термоокислительной деструкции на воздухе методом ТГА показало, что термостабильность нанокompозитов растет с повышением степени наполнения до 11-13 масс. %. Дальнейшее повышение содержания наполнителя приводит к снижению термостабильности композитов, при этом резко возрастает скорость радикально-цепного процесса на первой стадии термодеструкции. По данным ТГА проведена оценка влияния НПГ на энергию активации отдельных стадий термоокислительной деструкции полиэтилена.

В докладе обсуждаются причины наблюдающихся эффектов. Будет проведено сопоставление действия НПГ с действием других углеродных наполнителей, таких как многослойные углеродные нанотрубки и восстановленный оксид графита.

Работа выполнена при финансовой поддержке ПФИ Президиума РАН № 24.1.

## СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

**Букатов Г.Д., Сергеев С.А.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
[bukatov@catalysis.ru](mailto:bukatov@catalysis.ru)*

В докладе рассмотрены особенности процессов производства полипропилена (ПП) в России и применяемых в них катализаторов (Lynx, ZN, SHAC, CD). Проведено сравнение синтезов этих катализаторов и катализатора ИК-8-21, разработанного в Институте катализа. Обсуждается процесс формирования высокоактивных катализаторов. Все катализаторы показывают близкие свойства, имеют состав  $TiCl_4/D_1/MgCl_2$  и представляют собой нанопористый  $MgCl_2$  в качестве носителя, на поверхности которого адсорбированы  $TiCl_4$  и электронодонорное соединение  $D_1$  (внутренний донор) для обеспечения высокой стереоспецифичности. Катализаторы используют в полимеризации с алюминийорганическим сокатализатором (обычно,  $AlEt_3$ ) и вторым стереорегулирующим донором  $D_2$  (внешний донор). В качестве  $D_1$  обычно применяют фталаты, в качестве  $D_2$  – алкилалкоксисиланы.

Морфология частиц ПП регулируется морфологией частиц катализатора и условиями полимеризации. Показано образование разных морфологий частиц ПП в зависимости от начальных условий полимеризации.

Стереорегулярность (изотактичность) ПП контролируется донорами  $D_1$  и  $D_2$ . Внутренний донор  $D_1$  снижает долю и реакционную способность активных центров с низкой стереоспецифичностью. Внешний донор  $D_2$  усиливает эффект донора  $D_1$ . Катализаторы с донорами  $D_1$ , удаляемыми при взаимодействии с  $AlEt_3$ , имеют высокую чувствительность к внешнему донору  $D_2$ , что позволяет легче регулировать изотактичность получаемого полимера по сравнению с катализаторами, содержащими неудаляемые доноры  $D_1$  (например, фталаты по сравнению с простыми 1,3-диэфирами).

Регулирование молекулярной массы ПП (индекса расплава) на всех производствах ПП осуществляется за счет переноса цепи с водородом. Показано, что чувствительность к водороду зависит от доноров  $D_1$  и  $D_2$ . Для ряда доноров исследована реакция переноса цепи с водородом, в частности, найдено снижение порядка реакции по водороду с увеличением его концентрации, определены константы скорости реакции переноса цепи.

Влияние доноров на молекулярно-массовое распределение ПП также обсуждается.

## ТИТАН-МАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КАК ИНСТРУМЕНТ РАЗВИТИЯ МАРОЧНОГО АССОРТИМЕНТА ПОЛИПРОПИЛЕНА

Мубаракшин Р.Р., Барнягина О.В., Мещеряков Е.П.

ООО «НИОСТ», Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270,  
[MubarakshinRR@niost.ru](mailto:MubarakshinRR@niost.ru)

С момента первого промышленного выпуска полипропилена (ПП) прошло более 60 лет. «Современный» ПП – это целая линейка различных марок для самых широких областей применения: начиная от деталей автомобилей и заканчивая средствами личной гигиены.

История данного полимера показывает, что основные вехи в его развитии непосредственно связаны с совершенствованием применяемых каталитических систем, выполняющих, в настоящий момент, одну из основных функций в формировании конечных свойств ПП.

На сегодняшний день основными катализаторами промышленного получения ПП являются титан-магниевые каталитические системы, представляющие собой тетрагидрид титана нанесенный на мелкодисперсный хлорид магния в комбинации с различными стереорегулирующими добавками, так называемыми внутренними (простые и сложные эфиры) и внешними (алкоксисиланы) донорами [1]. При этом природа входящих в состав каталитической системы компонентов и их количество определяет стереорегулярный и молекулярно-массовый состав получаемого ПП и, как следствие, обуславливает его перерабатываемость и конечные свойства готовых изделий.

Одними из наиболее быстроразвивающихся сегментов применения ПП на сегодняшний день являются нетканые материалы и биаксиально-ориентированная полипропиленовая пленка (БОПП), которые предъявляют достаточно противоположные требования к исходному полимеру. Так, марки ПП для БОПП должны характеризоваться относительно широким молекулярно-массовым распределением (ММР) и пониженной степенью изотактичности; полимер для нетканых материалов, наоборот, должен иметь более узкое ММР и высокую степень стереорегулярности.

В рамках разработки специальных марок ПП для внутреннего слоя БОПП-пленок и нетканых материалов исследован процесс (со)полимеризации пропилена в присутствии титан-магниевого катализатора с различными внутренними донорами: фталатами, простым 1,3-диэфиром, сукцинатами. Показано, что для получения исходных материалов для БОПП-пленок возможно использование ТМК с фталатным внутренним донором или смешанным донором на основе простого 1,3-диэфира и сукцината.

По итогам работы по улучшению качества исходных марок ПП для нетканых материалов сделан вывод, что наиболее оптимальным является катализатор с внутренним донором на основе 1,3-диэфира. Преимуществом данной каталитической системы является высокая чувствительность к водороду, как регулятору молекулярной массы, и относительно узкое молекулярно-массовое распределение получаемого ПП. Это позволяет получать марки для нетканых материалов как с использованием классического способа – направленной деструкции исходного порошка ПП с низким показателем текучести расплава, так и непосредственно в реакторе.

### **Литература**

[1] Г.Д. Букатов, С.А. Сергеев, В.А. Захаров, А.Г. Потапов, Кинетика и катализ 2008, **6**, 825.

## ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА СОВРЕМЕННЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Мацько М.А., Микенас Т.Б., Букатов Г.Д., Сергеев С.А., Ечевская Л.Г.,  
Никитин В.Е., Семиколенова Н.В., Николаева М.И., Захаров В.А.**

*ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5,  
[Matsko@catalysis.ru](mailto:Matsko@catalysis.ru)*

Представлены результаты анализа молекулярной структуры ряда наиболее востребованных марок полиолефинов различных производителей и выявлены их характерные особенности.

Изучена взаимосвязь между составом нанесенных катализаторов различного состава (циглеровского типа, бицентровых систем на основе окиснохромовых катализаторов и постметаллоценовых комплексов железа), условиями полимеризации и молекулярной структурой получаемых на них полиэтилена и полипропилена, а также сополимеров этилена с альфа-олефинами (молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, состава и распределения сомономера в сополимерах). Продемонстрированы возможности регулирования молекулярной структуры полиолефинов целенаправленным изменением состава катализаторов и выбором условий полимеризации. Показана возможность получения полимеров - аналогов ряда марок отечественных производителей для различных технологий полимеризации на катализаторах, разработанных в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

## УСТАНОВКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Кирюхин А.М., Мунасыпов Д.Н., Алябьев А.С.

ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез»,  
Салават, ул. Молодогвардейцев, 30. E-mail: [28kam@snos.ru](mailto:28kam@snos.ru)

В ОАО «Газпром нефтехим Салават» с 2010 г. освоен процесс получения полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) суспензионным методом по технологии Хостален (лицензиар – фирма LyondellBasell) проектной мощностью 120 тыс. т/год. В производстве в настоящее время используются исключительно импортные каталитические системы.

С 2012 г. совместно с Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН проводятся исследования по подбору высокоэффективной отечественной каталитической системы для получения востребованных рынком разнообразных марок ПЭВП (трубных, пленочных, экструзионно-выдувных и литьевых). Сравнительные лабораторные испытания показали преимущество новосибирской каталитической системы ИКТ-ТМК перед коммерческими западными и китайскими аналогами по таким показателям как насыпная плотность порошка полимера, морфология частиц, активность, сополимеризующая способность.

С ноября 2014 г. на опытно-испытательном производстве ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез» ведется монтаж установки по приготовлению опытно-промышленных партий титан-магниевого катализатора ИКТ-ТМК. Нарботка катализатора в количестве 140-160 кг и производственные испытания намечены на II-III кв 2015 г.

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА НАНЕСЕННЫХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Николаева М.И., Микенас Т.Б., Мацько М.А., Ечевская Л.Г.,  
Сергеев С.А., Букатов Г.Д., Захаров В.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
проспект Академика Лаврентьева, 5*

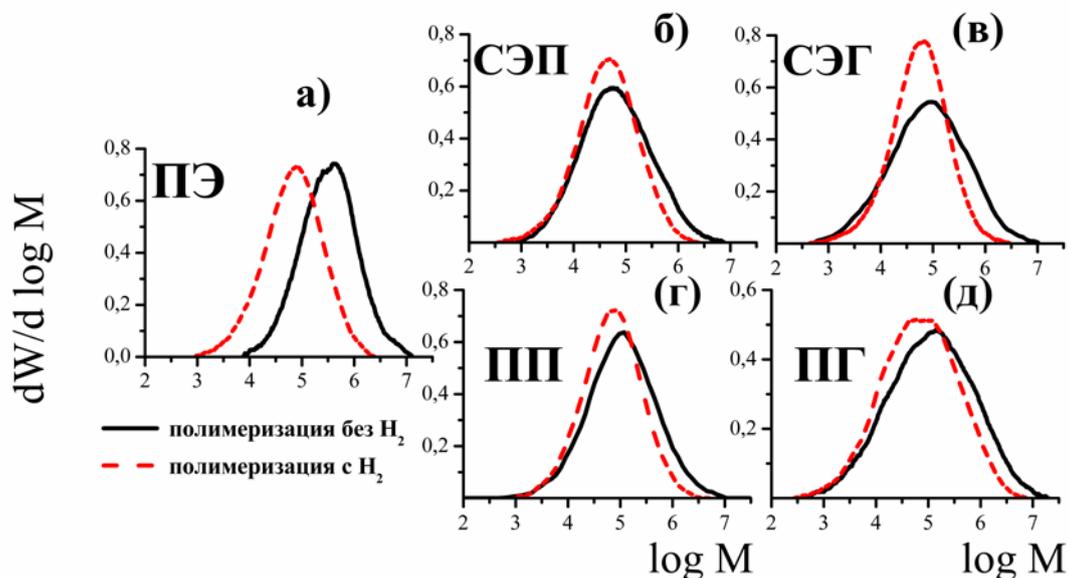
Водород является наиболее эффективным регулятором молекулярной массы полиолефинов (полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП)), получаемых на катализаторах Циглера-Натта, в том числе при полимеризации на нанесенных титан-магниевых катализаторах (ТМК). Эффективность регулирования молекулярной массы водородом зависит в первую очередь от состава катализаторов. Активность катализаторов также меняется при введении водорода в полимеризацию: снижается при полимеризации этилена<sup>1-5</sup> и заметно увеличивается при полимеризации пропилена<sup>6-8</sup> и гексена-1<sup>9</sup>. В настоящей работе сопоставлены данные о влиянии водорода на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимеров, получаемых при гомополимеризации этилена, пропилена и гексена-1 и сополимеров этилена с пропиленом и гексеном-1 на высокоактивных нанесенных титан-магниевых катализаторах.

Введение водорода приводит к снижению ММ ПЭ и сополимеров этилена с гексеном-1 (СЭГ) и пропиленом (СЭП), при этом ММР (величина  $M_w/M_n$ ) полиэтилена существенно не меняется, в то время как ММР СЭГ и СЭП существенно сужается за счет снижения вклада высокомолекулярного полимера (**Рис. 1а, б, в**).

В случае полимеризации гексена-1 введение водорода приводит к снижению молекулярной массы и существенному сужению ММР полигексена (ПГ), полученного на ТМК с триэтилалюминием в качестве сокатализатора (за счет снижения вклада высокомолекулярного полимера) (**Рис. 1д**).

ММ и ширина ММР получаемого полипропилена снижаются с введением водорода. Показано, что внутренний и внешний донор в составе катализатора по-разному влияют на молекулярно-массовое распределение полипропилена, получаемого в присутствии и отсутствии водорода (**Рис. 1г**).

На основании полученных экспериментальных данных обсуждаются причины наблюдаемого эффекта влияния водорода на ММР при использовании различных мономеров и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами.



**Рис. 1.** Данные о влиянии водорода на молекулярно-массовое распределение различных полиолефинов (ПЭ – полиэтилен (а), СЭП – сополимер этилена с пропиленом (б), СЭГ – сополимер этилена с гексен-1 (в), ПП – полипропилен (г), ПГ – полигексен (д)), получаемых на ТМК

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации в рамках гранта №14.607.21.0046

## Литература

- [1] U. Zucchini, G. Cecchin, 1983, **51**, 101.
- [2] V. Pasquet, R. Spitz, *Die Makromolekulare Chemie* 1993, **194**, 451.
- [3] Y.V. Kissin, R.I. Mink, T.E. Nowlin, *J Polym Sci A Polym Chem* 1999, **37**, 4255.
- [4] T. Garoff, S. Johansson, K. Pesonen, P. Waldvogel, D. Lindgren, *Eur Polym J* 2002, **38**, 121.
- [5] L.G. Echevskaya, M.A. Matsko, T.B. Mikenas, V.E. Nikitin, V.A. Zakharov, *J Appl Polym Sci* 2006, **102**, 5436.
- [6] G. Guastalla, U. Giannini, *Makromol Chem-Rapid* 1983, **4**, 519.
- [7] A. Guyot, R. Spitz, J.-P. Dassaud, C. Gomez, 1993, **82**, 29.
- [8] G.D. Bukatov, V.S. Goncharov, V.A. Zakharov, V.K. Dudchenko, S.A. Sergeev, *Kinet Catal* 1994, **35**, 358.
- [9] L. Echevskaya, M. Matsko, M. Nikolaeva, S. Sergeev, V. Zakharov, *Macromol React Eng* 2014, **8**, 666.

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ ВЫПУСК БИМОДАЛЬНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ТИПА ПЭ 100 В ОАО «КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ»

**Бобров Б.Н., Пыренкова М.А.**

ОАО «Казаньоргсинтез», 420051, Россия, Казань, ул. Беломорская, 101,  
[closintez@kos.ru](mailto:closintez@kos.ru)

Посвящается памяти В.Н. Кудряшова

Развитие технологий производства и переработки полиэтилена низкого давления (ПНД) привело в конце 90-х годов к появлению на рынке новых полимерных материалов, для которых характерно регулируемое распределение разветвлённости макромолекул, при этом в зависимости от конкретной области применения, обеспечивается регулирование молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, химической и композиционной неоднородности. Последние две характеристики описывают распределение разветвлённости по макромолекулярной цепочке полимера и распределение разветвлённости по фракциям макромолекул, отличающихся молекулярной массой.

Наиболее динамично развивающимися областями переработки ПНД на протяжении последних десятилетий является производство труб различного назначения и производство полимерных плёнок для упаковки. Новые материалы, востребованные рынком должны характеризоваться: хорошей технологичностью, обеспечивающей высокую производительность установок переработки ПНД, высокими деформационно-механическими показателями исходного материала и изделий из них, ценовой конкурентноспособностью. Большое значение также имеет возможность новых материалов обеспечивать повышенный уровень безопасности эксплуатации конечных изделий в таких критических областях, как инженерные коммуникации, в частности трубопроводные системы из ПЭ для газораспределения и газопотребления.

Целенаправленное решение задачи получения современных материалов привело к созданию новых технологий, базирующихся на блочном или каскадном принципе. В каждом блоке – реакторе, или группе реакторов, создаются особые условия, обеспечивающие получение материала с заданной молекулярной массой и разветвлённостью. Конечный продукт – это полученный в двух (или более) реакторах композиционный материал. Реализация двухреакторной технологии позволила ряду лицензиаров получить возможность производства нового поколения ПНД для производства труб типа ПЭ100, характеризующегося минимальной длительной прочностью

MRS = 10,0 МПа. ПЭ100 обладает оптимальным сочетанием технологичности, стойкости к быстрому и медленному распространению трещин, гидростатической прочности, и поэтому может быть использован для производства труб для газопроводов на рабочее давление до 12 атм. и для водопроводных труб до 25 атм.

В рамках совместного проекта Dow и Exxon Mobil, лицензиаром Univation Technologies разработана технология получения бимодального ПНД типа ПЭ100 по одnoreакторной схеме. Преимуществами производства бимодального полиэтилена в одном реакторе являются более низкие капиталовложения и расходы на обслуживание производства, снижение расходных коэффициентов используемого сырья. Система с одним реактором более проста в эксплуатации по сравнению с каскадными реакторами.

В 2007 г. на ОАО «Казаньоргсинтез» получен бимодальный полиэтилен типа ПЭ100 базовой марки ПЭ2НТ11. Технология его получения реализована по одnoreакторной схеме в соответствии с лицензионным соглашением с американской компанией «Univation Technologies» с применением катализатора PRODIGY™ ВМС-200. Данный уникальный катализатор обеспечивает требуемое для ПНД (ПВП) класса ПЭ100 бимодальное ММР синтезируемого в одном реакторе базового сополимера, характеризующегося наличием как высокомолекулярной, так и низкомолекулярной фракций, причем с преимущественным содержанием  $\alpha$ -олефинового сомономера (в данном случае гексена-1), сополимеризованного с этиленом, в высокомолекулярной фракции. В процессе наработки и испытаний полимерных труб из полученного полиэтилена было показано, что полученный материал, благодаря своей бимодальной молекулярной структуре обладает высокой технологичностью при переработке и обеспечивает высокие прочностные характеристики полученных изделий, на уровне материалов, характеризующихся минимальной длительной прочностью MRS 10,0 МПа.

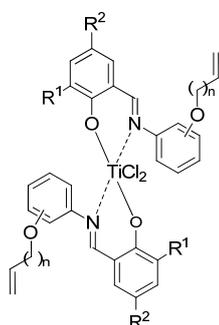
Область применения композиции бимодального ПНД марки ПЭ2НТ11-9 светостабилизированной техническим углеродом – производство напорных труб, в частности для систем газораспределения давлением до 12 бар и сетей водоснабжения. Марка ПЭ2НТ11-285Д, не содержащая в рецептуре светостабилизатор – технический углерод, предназначена для изготовления безнапорных труб и соединительных деталей, в том числе хозяйственно-питьевого водоснабжения, композиций для маркировочных полос, изделий, получаемых методом выдувного формования, а также для изготовления высокопрочных плёнок толщиной 20 мкм и более.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВМПЭ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ХОЛОДНОГО ФОРМОВАНИЯ

Шундрин И.К., Олейник И.В., Олейник И.И., Никитин С.В.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9, [oleynik@nioch.nsc.ru](mailto:oleynik@nioch.nsc.ru)

У салицилалъарилиминных комплексов дихлорида титана(IV), содержащих алкенилоксифенилиминогруппу, дизайн и унифицированные методы синтеза которых разработаны в НИОХ СО РАН [1], обнаружена способность образовывать при полимеризации этилена реакторные порошки СВМПЭ особой



$R^1 = \text{H, Me, } ^t\text{Bu, CMe}_2(\text{Ph}), \text{CHMe}(\text{Ph}),$   
 $\text{CHMe}(p\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4), 2\text{-Bornyl}, 2\text{-Isobornyl}, \text{Cl, Br},$   
 $R^2 = \text{H, Cl, Br, Me, O}(\text{C}_m\text{H}_{2m+1}), \text{Me, } ^t\text{Bu, CMe}_2(\text{Ph}),$   
 $\text{CHMe}(\text{Ph}), \text{CHMe}(p\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4);$   
 $n = 1\text{-}5, m = 1\text{-}15$

морфологии, которые можно перерабатывать в сверхпрочное и высокомодульное волокно технологически простым методом холодного формования [2]. Критерии выбора реакторных порошков СВМПЭ для таких технологий остаются до сих пор невыясненными.

В зависимости от структуры комплекса и условий полимеризации (температура, давление) получены реакторные порошки СВМПЭ с разной молекулярной массой, формой и размером частиц. Методом электронной микроскопии исследована морфология полученных порошков. Текстура порошков характеризуется волокнистой (фибриллярной) структурой разной плотности. Степень кристалличности реакторных порошков достигает высоких значений – 76-89 %. При кристаллизации СВМПЭ из расплава степень кристалличности уменьшается до 40-65 %.

Особая морфология и высокая кристалличность полученных порошков СВМПЭ проявляется в его уникальной способности образовывать гибкие, прочные, прозрачные пленки в процессе прессования при комнатной температуре. Исследовано влияние давления и температуры прессования, а также температуры отжига на физико-механические свойства пленок. Пленки, полученные при комнатной температуре, сохраняют кристалличность реакторных порошков. Процедура отжига позволяет повысить кристалличность пленок.

Методом динамического механического анализа исследованы особенности структуры и свойств аморфной и кристаллической фаз в пленках СВМПЭ, полученных методом холодного и горячего (200 °С) прессования.  $\gamma$ -релаксационный переход в области температур – 150...-120 °С, относящийся к аморфной фазе ПЭ, отсутствует в высоко кристаллических пленках, полученных методом холодного формования. Интенсивность  $\alpha$ -релаксационного перехода, который происходит в кристаллической фазе ПЭ, уменьшается при увеличении температуры прессования и уменьшении кристалличности пленок. Необычным является сдвиг температуры  $\alpha$ -релаксационного перехода при уменьшении температуры прессования, который в ПЭВП обычно наблюдается при температуре около 50 °С. В пленках СВМПЭ, полученных методом горячего прессования,  $\alpha$ -релаксационный переход происходит при температуре 53-55 °С, а в пленках холодного формования при 43-47 °С. Температура этого перехода определяется толщиной ламелл: чем толще ламелли, тем выше должна быть температура этого перехода. Толщина ламелл ПЭ оказывает также влияние на температуру плавления кристаллической фазы. Однако, температуры плавления кристаллической фазы в пленках, полученных холодным формованием, выше (140-145 °С) чем в пленках горячего прессования (134-137 °С). Указанные особенности аморфно-кристаллической структуры СВМПЭ являются характерной чертой реакторных порошков, полученных на рассматриваемых комплексах.

## Литература

- [1] И.И. Олейник, И.В. Олейник, С.С. Иванчёв, Г.А. Толстиков, *ЖОрХ*, 2012, **48**, 1075; И.И. Олейник, И.В. Олейник, С.С. Иванчёв, Г.А. Толстиков, *ЖОрХ*, 2013, **49**, 1168; И.И. Олейник, И.В. Олейник, Д.Е. Зайцев, С.С. Иванчёв, Г.А. Толстиков, *ЖОрХ*, 2014, **50**, 201; И.И. Олейник, И.В. Олейник, С.С. Иванчёв, Г.А. Толстиков, *ЖОрХ*, 2014, **50**, 1581.
- [2] Н.И. Иванчева, М.Ю. Малинская, И.И. Олейник, С.Я. Хайкин, С.С. Иванчев, Г.А. Толстиков, *Докл. АН*, 2007, **417**, 213; С.С. Иванчев, М.Ю. Васильева, Н.И. Иванчева, В.К. Бадаев, И.И. Олейник, Е.В. Свиридова, Г.А. Толстиков, *Высокомол. соед.* 2009, **51**, 1538; Н.И. Иванчева, В.К. Бадаев, Е.В. Свиридова, Д.А. Николаев, И.В. Олейник, С.С. Иванчёв, *ЖПХ*, 2011, **84**, 118; Н.И. Иванчева, Д.В. Саниева, С.П. Федоров, И.В. Олейник, И.И. Олейник, Г.А. Толстиков, С.С. Иванчев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2012, 833; Н.И. Иванчева, С.Н. Чвалун, С.С. Иванчев, А.Н. Озерин, Н.Ф. Бакеев, М.Г. Еремеева, Д.А. Николаев, Н.А. Пахомов, И.В. Олейник, Г.А. Толстиков, *Патент РФ 2459835* Н.И. Иванчева, С.Я. Хайкин, Е.В. Свиридова, С.П. Федоров, Д.В. Саниева, О.В. Молев, И.В. Олейник, С.С. Иванчев, *ЖПХ*, 2012, **85**, 1493.

## ДИ-, ОЛИГО- И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТРИФЕНИЛФОСФИНОВЫХ И 1,4-ДИАЗО-1,3-БУТАДИЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni (0, I, II)

Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К.

*Иркутский государственный университет, Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1*

*E-mail: [ytitova60@gmail.com](mailto:ytitova60@gmail.com)*

Превращение непредельных углеводородов системами на основе комплексов Ni (0, I, II) и алкильных или безалкильных кислот Льюиса изучается уже более 50-ти лет. Было показано [1, 2], что катализатор димеризации пропилена можно получить на основе комплексов Ni (0, I, II) в сочетании с  $Al(Et)Cl_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ), причем такие характеристики, как ТОН и селективность оказались примерно одинаковыми. Вопрос о механизме формирования фактически одинаковых по составу и структуре активных в катализе комплексов при использовании в качестве прекурсоров комплексов никеля в различных степенях окисления остается открытым.

В докладе представлены результаты исследований, касающиеся роли каталитически активных комплексов никеля, сформированных на основе соединений Ni (0, I, II) и алюминий- и борсодержащих компонентов ( $AlEt_2Cl$ ,  $AlEtCl_2$ ,  $AlEt_3$ ,  $BF_3 \cdot OEt_2$ ,  $B(C_6F_5)_3$ ), в процессах ди-, олиго- и полимеризации этилена физическими и химическими методами исследования.

В качестве комплексов Ni (0, I, II) были использованы такие фосфиновые комплексы как  $Ni(PPh_3)_2(C_2H_4)$ ,  $Ni(PPh_3)_3Cl$ ,  $Ni(PPh_3)_2Cl$ ,  $Ni(PPh_3)_2Cl_2$  и  $Ni(PPh_3)_4$  и  $\alpha$ -дииминные комплексы никеля ( $NiBr_2(DAD-R)$  ( $R = -C_3H_7$  или  $-CH_3$ ),  $NiBr(DAD-CH_3)$  и  $Ni(DAD-CH_3)_2$ , где  $DAD(-C_3H_7) = 1,4$ -бис(2,6-диизопропилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3-диен,  $DAD(-CH_3) = 1,4$ -бис(2,6-диметилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3-диен). Определены ТОФ и ТОН восемнадцати каталитических систем на основе трифенилфосфиновых и 1,4-диазо-1,3-бутадиеновых комплексов никеля в формальных степенях окисления 0, +1, +2. Установлено, что основные каталитические характеристики практически не зависят от степени окисления никеля в прекурсор и определяются природой и концентрацией сокатализатора – кислоты Льюиса.

Экспериментально было показано, что основными функциями алюминий- и борсодержащих сокатализаторов в процессе превращения этилена являются: алкилирование и восстановление переходного металла до более низких степеней окисления; окисление комплексов Ni(0) до Ni(I); элиминирование лигандов (фосфинов,  $\alpha$ -дииминов), аниона (СГ) из координационной сферы переходного металла, обеспечивающее образование координационно-ненасыщенных комплексов и ускоряющее процесс диспропорционирования Ni(I) до Ni(II) и Ni(0); стабилизация активных в катализе гидридных комплексов путем координации с никелем через дихлоридный или гидридхлоридный мостик (в случае  $AlEt_{3-n}Cl_n$  или  $AlEt_3$ ).

Установлено, что субстрат (этилен) участвует в формировании каталитически активных в реакциях превращения этилена никельсодержащих комплексов.

Получены дополнительные доказательства того, что в системах типа Циглера-Натта активными являются гидридные комплексы Ni(II) [3]. Одновременно с этим происходит восстановление части комплексов Ni(II) до Ni(I), последний подвергается диспропорционированию, тем самым регенерируя комплекс Ni(II). Образующийся Ni(0) в присутствии олефина может стабилизироваться и вновь окисляться до Ni(I), снова возвращаясь в цикл. Благодаря этим многократно повторяющимся процессам алкилирования, восстановления, диспропорционирования и окисления происходит регенерация активных комплексов, их концентрация поддерживается на достаточно высоком уровне, что и обеспечивает высокую активность и производительность этих систем в мягких условиях. Показано, что превращение этилена может быть описано как цепной процесс, в котором носителями кинетической цепи являются гидридные комплексы Ni(II). Предложены основные реакции формирования, гибели и регенерации каталитически активных гидридных комплексов никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-32037 мол\_а.

## Литература

- [1] F.K. Schmidt, L.V. Mironova, V.V. Saraev, V.S. Tkach, *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1976, **4**, 73.
- [2] Ф.К. Шмидт, Л.В. Миронова, В.В. Сараев, В.А. Грузных, Т.В. Дмитриева, Г.В. Ратовский, *Кинетика и катализ* 1979, **20**, 622.
- [3] Ю.Ю.Титова, Л.Б. Белых, А.В. Рохин, О.Г. Сорока, Ф.К. Шмидт, *Кинетика и катализ*, 2014, **55**, 37.

## ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА НА НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ковалева Н.Ю., Новокшонова Л.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,  
Москва, ул. Косыгина, д. 4, [kovaleva@chph.ras.ru](mailto:kovaleva@chph.ras.ru)*

ПВХ является одним из наиболее широко используемых полимеров в мире. В промышленности он производится радикально-инициированной суспензионной полимеризацией. По объему производства ПВХ занимает второе место после полиолефинов. Пониженная термическая стабильность ПВХ по сравнению с полиэтиленом или полистиролом в основном связана с присутствием аномальных структур в цепи. Исследования аномальных структур в макроцепи ПВХ и механизмы их формирования продолжают представлять большой интерес для многих исследователей.

В нашей работе представлены результаты исследований гомо- и сополимеризации винилхлорида на нанесенных на аэросил ( $\text{SiO}_2$ ) и  $\text{CaCO}_3$  металлокомплексах на основе соединений Ti и V.

Показано, что нанесенные металлокомплексы достаточно активны в полимеризации ВХ. Их активность зависит от состава и условий формирования катализатора на поверхности носителя. Проведенные исследования демонстрируют возможность получения методом полимеризационного наполнения композиционных материалов на основе неорганических наполнителей и ПВХ. Был синтезирован ряд композитов с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$  от 27 до 65 %. Используемые марки  $\text{CaCO}_3$  отличались размером частиц (0,07  $\mu\text{m}$  и 3,5  $\mu\text{m}$ ). Методами ДСК и гель-хроматографии исследованы термические свойства и молекулярно-массовые характеристики полученного ПВХ. Структура цепи ПВХ, образующегося на нанесенных металлокомплексах, была изучена методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  высокого разрешения.

Результаты исследования процесса полимеризации винилхлорида на нанесенных металлокомплексах позволяют сделать вывод о преимущественно радикальном механизме процесса полимеризации винилхлорида на нанесенных металлокомплексах. В пользу этого свидетельствуют следующие

факты: 1) увеличение молекулярной массы ПВХ при переходе от металлокомплексов на основе соединений V к металлокомплексам на основе соединений Ti, т.е. с уменьшением иницирующей способности при увеличении стабильности связи M-C; 2) идентичность тактичности ПВХ, синтезированного на нанесенных металлокомплексах, который содержит 31 % синдио-, 49 % гетеро- и 20 % изотактического ПВХ, с тактичностью полимера, получаемого при использовании классической радикальной полимеризации; 3) наличие в макроцепи ПВХ псевдоконечных аллильных групп  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  (дуплет при 4,1 ppm), характерных для радикального инициирования; 4) отсутствие влияния ингибитора ионно-координационной полимеризации CO на полимеризацию VX.

Показано также, что существуют определенные отличия полимеризации винилхлорида на нанесенных металлокомплексах от обычного радикального процесса. В первую очередь это касается структуры цепи ПВХ, а именно отсутствия внутренних двойных связей в макроцепи ПВХ, синтезируемого с применением нанесенных металлокомплексов. Следствием отличий в структуре цепи является более высокая (в 2-3 раза), чем радикального, кристалличность полученного ПВХ и его повышенная термостабильность.

Таким образом, можно предположить, что нестойкие промежуточные продукты, образующиеся в ходе реакции при распаде M-C связи и иницирующие радикальную полимеризацию VX, отличаются от свободных радикалов и, по-видимому, локализуются в координационной сфере переходного металла. Возможно, именно этим обусловлены отличия в полимеризации VX с применением классических радикальных инициаторов и с применением катализаторов ионно-координационной полимеризации.

Исследования совместной полимеризации винилхлорида и этилена на нанесенных металлокомплексах показывают, что в качестве продукта образуется, в основном, смесь гомополимеров ПВХ и полиэтилена, т.е. этилен и винилхлорид полимеризуются в данном случае на разных центрах. Были найдены специальные условия проведения сополимеризации на нанесенных металлокомплексах с образованием истинных статистических сополимеров винилхлорида и этилена, что подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА

Сайфулина Л.Ф.<sup>1</sup>, Булучевский Е.А.<sup>1,2</sup>, Лавренов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54,

<sup>2</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,  
644077, Омск, пр. Мира, 55а, [luiza@ihcp.ru](mailto:luiza@ihcp.ru)

Увеличение потребности в пропилене как в ценном сырье для нефтехимического и органического синтеза является следствием растущего спроса на мировом нефтехимическом рынке на его производные: полипропилен, пропиленоксид, акрилонитрил, кумол и др. В связи с этим наряду с модернизацией традиционных процессов получения пропилена, активно разрабатываются и внедряются процессы его целевого синтеза. Например, метатезис этилена и бутенов-2 [1] или прямая конверсия этилена в пропилен [2, 3]. Катализаторы этих процессов представляют собой би- и полифункциональные системы, действие которых основано на последовательном протекании реакций изомеризации и метатезиса в случае получения пропилена из бутенов-2 и этилена или при последовательном протекании реакций димеризации, изомеризации и метатезиса при прямой конверсии этилена в пропилен. Особое внимание исследователей привлекает возможность прямого синтеза пропилена из этилена на полифункциональном катализаторе в мягких условиях процесса. В настоящее время исследования в данной области направлены на поиск эффективной и стабильной каталитической системы, объединяющей в себе свойства уже известных катализаторов димеризации, изомеризации и метатезиса [4]. В ходе данной работы были осуществлены: подбор химического состава катализатора одностадийного синтеза пропилена из этилена, оптимизация содержания активных компонентов катализатора, оптимизация условий процесса, проведен ряд физико-химических методов исследования с целью изучения строения активных центров катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-12258 офи\_м).

## Литература

- [1] Pat. 7868216 (US). (IFP Energies Nouvelles). 2011.
- [2] Pat. 2011/0124938 (US). (Mitsui Chemicals, Inc.). 2011.
- [3] Пат. 2427421 (RU). (ИППУ СО РАН). 2011.
- [4] Soe Lwin and Israel E. Wachs, *ACS Catal.* 2014, **4**, 2505-2520.

## СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНА

Афонасенко Т.Н., Темерев В.Л., Смирнова Н.С., Цырульников П.Г.

ИППУ СО РАН, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, [felisine@gmail.com](mailto:felisine@gmail.com)

В настоящее время превращение природного и попутного нефтяных газов в более ценные углеводороды является важной задачей. Известна промышленная реализация процесса превращения природного газа в компоненты моторных топлив, предлагаемая фирмой Synfuels [1]. В этом процессе ключевой является стадия жидкофазного селективного гидрирования ацетилена в этилен. Согласно [1], наиболее активным в данной реакции является палладий, нанесенный на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированный галлием и индием.

Целью представленной работы было исследование структурных характеристик и каталитических свойств системы Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Носителями служили  $\gamma$ -оксид алюминия (ЗАО "Рязанский НПК"), оксид галлия (получен разложением Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O, ч.д.а., при 600 °С), а также приготовленная серия образцов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащая 11, 21, 30, 42, 51 и 60 масс. % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Носители Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получали пропиткой  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по влагоёмкости раствором Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с последующей сушкой и прокаливанием при 600 °С (1 ч). Катализаторы Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были приготовлены пропиткой носителя раствором Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> по влагоёмкости с последующей сушкой, прокаливанием при 600 °С (4 ч) и восстановлением в H<sub>2</sub> при 350 °С 4 ч. Полученные носители и катализаторы исследовали методами БЭТ, РФА, ЯМР, ТПД-NH<sub>3</sub>, ТПВ.

S<sub>БЭТ</sub> исходного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 196 м<sup>2</sup>/г, с увеличением содержания Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S<sub>БЭТ</sub> линейно снижается, и для Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 74-79 м<sup>2</sup>/г. Расчёт плотности кислотных центров поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показывает, что содержание центров на единицу площади поверхности возрастает с увеличением содержания Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На дифрактограммах образцов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют только рефлексы носителя, структура которого соответствует фазе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1). С повышением количества Ga в системах Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отмечается увеличение

параметра решётки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что означает вхождение Ga в структуру оксида алюминия с образованием твёрдого раствора  $\text{Ga}_x\text{Al}_{10-x}\text{O}_{15}$  ( $0 < x < 10$ ) шпинельного типа [2].

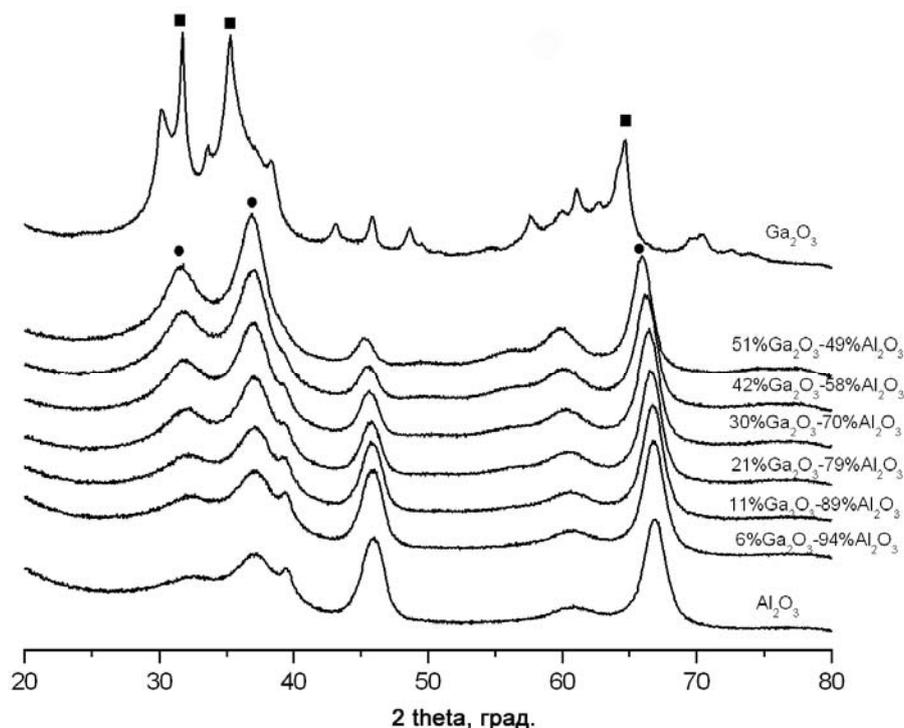


Рис. 1. РФА носителей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Каталитические свойства образцов  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  определены в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен. Согласно полученным данным, наиболее активным в серии является катализатор  $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ , что, согласно ТПВ- $\text{H}_2$ , связано с образованием сплава  $\text{Pd}_2\text{Ga}$  в этой системе. В случае же образцов  $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  фаза  $\text{Pd}_2\text{Ga}$  не обнаружена, Pd присутствует только в виде металла. Таким образом, при используемом нами способе приготовления в образцах  $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  взаимодействие  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с палладием затруднено вследствие образования твёрдого раствора  $\text{Ga}_x\text{Al}_{10-x}\text{O}_{15}$ . Можно предположить, что каталитическое поведение  $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  определяется кислотностью носителя.

Авторы выражают благодарность Гуляевой Т.И., Леонтьевой Н.Н., Талзи В.П.

## Литература

- [1] M.M. Johnson, E.R. Peterson, S.C. Gattis. US Patent 2011/0217781A1 (2011).  
 [2] M. Chen, J. Xu, F.-Z. Su, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan *J. Catal.* 2008, **256**, 293.

## РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Смоликов М.Д.<sup>1,2</sup>, Белый А.С.<sup>1,2</sup>, Кирьянов Д.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

<sup>2</sup>*Омский государственный технический университет,  
Омск, пр. Мира, 11, [smolikov@ihcp.ru](mailto:smolikov@ihcp.ru)*

Совокупный объем первичной переработки нефти в России в 2014 году составил 293,4 млн т, а выпуск автомобильных бензинов составил 38,4 млн т, в том числе бензинов по маркам было выпущено: Аи-80 – 6,6 %, Аи-92 – 67,6 %, Аи-95 – 24,9 % и Аи-98 всего 0,9 %. Существенно отстает выпуск современных автомобильных бензинов с ИОЧ 95 пунктов и выше. Ни один НПЗ России не имеет технической возможности производить весь товарный бензин с ИОЧ = 95. По этой причине требование Технического регламента к товарным бензинам классов 3-5 соответствовать по октановому числу показателю 95 пунктов (не менее) [1] было приостановлено [2]. Тем не менее, остаются в силе жесткие требования к качеству автомобильных бензинов (по содержанию ароматических углеводородов и отдельно по содержанию бензола) [2].

Поэтому перед большинством НПЗ России, особенно средней и малой мощности, стоит задача в короткие сроки добиться качественного улучшения производимых бензинов. В настоящее время одним из основных сырьевых источников бензина являются продукты переработки прямогонной фракции  $nk\div 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  в высокооктановые компоненты. Фракция  $nk\div 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  перерабатывается по технологии изомеризации; фракция  $100\div 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  подвергается каталитическому риформированию; а средняя фракция  $70\div 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  квалифицированной переработки не имеет. Направление данной фракции в сырье для риформинга, что практиковалось на многих НПЗ, добавляет в товарный бензин ароматику, в т.ч. бензол, что не служило улучшению экологических характеристик бензинов.

Качественные показатели товарных бензинов можно улучшить внедрением в существующие заводские технологии (изомеризация прямогонной фракции  $nk\div 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  и риформинг фракции  $100\div 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) новых технологий – изомеризации прямогонной фракции  $70\div 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (гептановая фракция); гидроизомеризации

бензолсодержащей фракции (нк÷85 °С) риформата; селективного гидрокрекинга н-парафиновых углеводородов в риформинг-бензине.

В работе рассмотрены новые катализаторы и процессы для получения высокооктановых компонентов бензинов, удовлетворяющих требованиям технического регламента.

Для изомеризации фр. нк÷70 °С разработаны новые катализаторы – сульфатированный диоксид циркония, помещенный в поры носителя оксида алюминия. Данный катализатор по выходу целевого продукта изомеризата, глубине изомеризации не уступает лучшим промышленным аналогам. Однако содержание дорогостоящей активной фазы сульфатированного диоксида циркония в нанесенном катализаторе в 2-3 раза ниже.

Разработаны новые катализаторы для изомеризации фр. 70÷100 °С на основе цеолита морденит и  $WO_3/ZrO_2$ . Практическая реализации технология изомеризации фр. 70÷100 °С в мировой нефтепереработки не известна.

Для удаления бензола разработан катализатор Pt/MOR/ $Al_2O_3$  для гидроизомеризации бензолсодержащей фракции (нк÷85 °С) риформата, который является основным поставщиком ароматических углеводородов и бензола.

Эффективным способом повышения детонационной стойкости бензиновых фракций с одновременным улучшением экологических показателей является селективный гидрокрекинг нормальных парафиновых углеводородов в легкой части риформата – фр. нк÷85 °С. Для селективного гидрокрекинга нормальных парафиновых разработаны бифункциональные катализаторы, основой которых служат геометрически селективные цеолиты эрионит, феррьерит. Комбинация селективного гидрокрекинга н-парафиновых углеводородов, оставшихся после гидроизомеризации легкой (бензолсодержащей) фракции нк÷85 °С риформинг-бензина, в совокупности обеспечивает прирост октанового числа на 10÷12 пунктов. Это дает возможность существенно поднять октановое число бензинового фонда и обеспечит выпуск в обращение товарных бензинов с ИОЧ 95 пунктов.

## Литература

- [1] Постановление Правительства РФ от 27.02.2008 г. №118 «Об утверждении технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».
- [2] Постановление правительства РФ от 07.09.2011 г. «О внесении изменений в технический регламент».

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СИНТЕЗЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Паренаго О.П.<sup>1</sup>, Тимашев П.С.<sup>2</sup>, Баграташвили В.Н.<sup>2</sup>, Золотухина А.В.<sup>3</sup>,  
Максимов А.Л.<sup>3</sup>, Караханов Э.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва,  
Ленинский проспект, 29, [parenago@ips.ac.ru](mailto:parenago@ips.ac.ru)

<sup>2</sup>Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк  
<sup>3</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва

Предложен новый метод получения высокоактивных металлосодержащих катализаторов гидрирования непредельных соединений путем импрегнации мезопористых полимеров металлокомплексами в среде сверхкритического диоксида углерода с их последующим восстановлением в полимерной матрице. В качестве полимерных материалов были выбраны мезопористый фенол-формальдегидный полимер, а также полипропиленимин и полиамидоаминный дендример. В последних двух случаях для получения жестко связанных полимерных цепей использовали сшивающие агенты различной степени жесткости: фенилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат и диметоксидифенилдиизоцианат. В качестве металлокомплексного прекурсора использовали ацетилацетонат родия,  $Rh(acac)_3$ , хорошо растворимый в органических растворителях.

С помощью специальной установки разработан и оптимизирован способ нанесения комплекса родия в полимерные матрицы различной природы и разной степени сшивки с получением образцов, которые содержали комплекс родия с концентрацией металла в пределах 0,3-2,0 мас. % (содержание родия определяли методом КР-спектроскопии [1]). На следующем этапе иммобилизованные комплексы родия были восстановлены до металла обработкой в атмосфере водорода.

Образцы родийсодержащих полимеров были протестированные в реакции гидрирования модельных непредельных органических соединений, в качестве которых были выбраны октен-1 и стирол. Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют об уникально высокой активности полученных систем в гидрировании обоих субстратов.

Таблица. Гидрирование субстратов на родийсодержащих катализаторах

№ п/п	Катализатор	Содержание Rh, % масс.	Субстрат (конв., %)	TOF, ч <sup>-1</sup>	Примечание
1	PPI-DMDPDI (1/1)-Rh	0,10	Октен-1 (65)	106520	38,5 % i-октенов
2	PPI-HMDI (2/1)-Rh	0,043	Октен-1 ((66))	251505	12 % i-октенов
3	MPF-6-Rh	0,066	Октен-1 (99)	246010	78 % i-октенов
4	PAMAM-HMDI (1/3)-Rh	0,01	Октен-1 (16,5)	270390	24 % i-октенов
5	PPI-DMDPDI (1/1)-Rh	0,10	Стирол (37)	83060	-
6	PPI-HMDI (2/1)-Rh	0,043	Стирол (88,5)	461970	Этилцикло- гексан (0,1 %)
7	MPF-6-Rh	0,066	Стирол (100)	340400	Этилцикло- гексан (0,1 %)
8	PAMAM-HMDI (1/3)-Rh	0,01	Стирол (45,5 %)	1021385	Этилцикло- гексан (0,1 %)
9	PAMAM-PDI (1/1)-Rh	0,037	Стирол (54,5)	330780	Этилцикло- гексан (0,2 %)

PPI – полипропиленимин; MPF-6 – фенолформальдегидный полимер;  
PAMAM – полиамидаминный дендример; DMDPDI – диметоксидифенилдиизоцианат;  
HMDI – гексаметилдиизоцианат; PDI – фенилендиизоцианат

Из приведенных данных следует, что активность катализаторов в сильной степени зависит от природы полимера и типа связующего компонента, причем, чем ниже содержание металла, тем активность выше. В случае октена-1 имела место изомеризация исходного субстрата по положению двойной связи, что может указывать на участие в этой реакции катионных форм катализатора. Таким образом, в работе реализован новый подход к синтезу высокоактивных катализаторов гидрирования, основанный на использовании сверхкритических флюидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-0301146).

## Литература

[1] A.F. Lagalante, B.N. Hansen, T.J. Bruno, R.E. Sievers. *Inorg. Chem.* 1995, **34**, 5781.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt-Sn/MgAlO<sub>x</sub> ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

Степанова Л.Н.<sup>1</sup>, Бельская О.Б.<sup>1,2</sup>, Лихолобов В.А.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения  
Российской академии наук, Омск, Нефтезаводская, 54, [lchem@yandex.ru](mailto:lchem@yandex.ru)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования «Омский государственный  
технический университет», Омск

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский  
научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Омск

Платинооловянные катализаторы являются одними из наиболее перспективных систем для процессов дегидрирования алканов. Так, в двух из четырёх промышленных процессов дегидрирования лёгких алканов применяют платинооловянные катализаторы: в процессе Oleflex используют катализатор Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с щелочным промотором, а в процессе STAR – Pt-Sn композиции, нанесенные на шпинели ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Введение олова в состав платинового катализатора способствует увеличению срока его эксплуатации вследствие уменьшения дезактивации в результате подавления процессов коксообразования [1].

Известно, что каталитические свойства образцов зависят как от их состава, так и от способа приготовления. В существующих катализаторах дегидрирования лёгких алканов активные металлы вводят путём последовательной или одновременной пропитки носителя солями платины и олова. Поскольку для реакции дегидрирования требуются носители неокислотного типа, в их состав вводят ионы щелочных металлов. Перспективным направлением разработки новых катализаторов является использование носителей, содержащих в своей структуре катионы олова, и одновременно обладающих основными свойствами. Такими носителями являются смешанные оксиды, получаемые при прокаливании слоистых двойных гидроксидов (СДГ). СДГ – это класс неорганических веществ, представляющих собой соединения, слои которых образованы разновалентными катионами металлов с близкими ионными радиусами, а межслоевое пространство содержит компенсирующие положительный заряд

анионы и молекулы воды [2]. Целью данной работы являлся синтез оксидных носителей, где в качестве предшественника использовался СДГ-MgAl(Sn), изучение их физико-химических свойств, а также каталитических свойств систем Pt/MgAlSnO<sub>x</sub> в реакции дегидрирования пропана.

Синтез СДГ-MgAlSn с соотношением Mg/(Al+Sn) = 3 и Sn/(Sn+Al) = 0,01; 0,05 и 0,1 ат. % проводили методом соосаждения гидроксидов, получаемых при взаимодействии растворов хлоридов Mg, Al и Sn и карбоната натрия при постоянных T = 60 °C и pH = 10. После старения, промывания и сушки получали СДГ с карбонатными межслоевыми анионами СДГ-MgAlSn-CO<sub>3</sub>. «Активированную» форму СДГ-MgAlSn-OH получали после прокаливания СДГ-MgAlSn-CO<sub>3</sub> при 600 °C и регидратации в воде. Закрепление комплексов активного компонента проводили посредством обмена межслоевых OH-анионов СДГ-MgAlSn-OH на комплексные анионы [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Структурные свойства носителей, а также систем с адсорбированными комплексами [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> исследовали методом РФА (дифрактометр D8 Advance, Bruker). Химический состав закреплённых комплексов изучали методом ЭСДО (спектрофотометр UV-2501PC, Shimadzu с приставкой диффузного отражения ISR-240A) и ВМУ ЯМР <sup>195</sup>Pt (спектрометр Avance-400, Bruker). Исследование процессов поглощения-выделения водорода и хемосорбционные эксперименты проводили на прецизионном анализаторе AutoChem II 2920, Micromeritics. Каталитическую реакцию дегидрирования пропана осуществляли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при T = 550 и 590 °C, P<sub>атм</sub>, H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 0,25 и МСПС = 8 г/(г<sub>кат</sub>·час).

На основании проведённых исследований показана возможность встраивания четырёхвалентного катиона Sn<sup>4+</sup> в структуру СДГ, выявлено его влияние на текстурные характеристики, кислотно-основные и адсорбционные свойства получаемых носителей. Установлен эффект модифицирования свойств нанесенной платины в присутствии Sn в составе носителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-04405).

## Литература

- [1] Н.А. Пахомов, Р.А. Буянов, ЖПХ 1997, **70**, 1133.
- [2] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccary, Catalysis Today 1991, **11**, 173.

## АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АЛЮМООКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Федорова Е.Д., Лавренов А.В.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
Омск, ул. Нефтезаводская, 54. E-mail: [jane@ihcp.ru](mailto:jane@ihcp.ru)*

Современные требования к качеству моторных топлив несут серьезные ограничения уровней содержания ароматических углеводородов (до 35 об. %), особенно бензола (до 1 об. %), как экологически опасных компонентов. Как за рубежом, так и в России, внедрение и распространение процессов гидроизомеризации бензиновых фракций является первоочередной задачей в решении проблем производства экологически чистых топлив, отличающихся пониженным содержанием аренов. Известный уровень свойств катализаторов гидроизомеризации не позволяет рассчитывать на вытеснение процесса риформинга, одновременно являющегося источником, как высокооктанового компонента бензина, так и нежелательных ароматических углеводородов.

Эффективным компромиссом при решении рассматриваемой задачи является создание интегрированных технологий изомеризации-риформинга. В этом отношении наиболее известны процессы, основанные на гидроизомеризации легкой части продуктов риформинга  $C_5$ - $C_6$ , включая бензол, которые позволяют повышать выход изоалканов  $C_5$ - $C_6$ , полностью удалять бензол и понижать общее содержание аренов при сохранении или незначительном снижении октанового числа риформинг-бензина.

В ходе гидроизомеризации бензиновых фракций последовательно протекают реакции гидрирования бензола и изомеризации образующегося циклогексана в метилциклопентан, а также изомеризации линейных алканов. Из чего следует, что в качестве катализаторов гидроизомеризации необходимо использовать бифункциональные системы. Сегодня в качестве таких катализаторов рассматривают системы, в которых в роли гидрирующего компонента традиционно выступает платина, а кислотную функцию выполняют цеолиты, гетерополикислоты или анион-модифицированный диоксид циркония. К недостаткам вышеописанных систем можно отнести сложность их

приготовления, высокую стоимость кислотного носителя, возможность применения в узком температурном интервале, не оптимальном для достижения высокого выхода метилциклопентана.

В данной работе будут представлены результаты исследований нанесенных платиновых катализаторов гидроизомеризации, отличительной особенностью которых является использование в качестве кислотных носителей смешанных оксидных систем на основе боратсодержащего и фосфатсодержащего оксида алюминия, а также алюмомолибдатов и алюмовольфраматов.

## ГИДРОКРЕКИНГ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДЕЗАКТИВАЦИЯ

Чумаченко Ю.А., Булчевский Е.А., Лавренов А.В., Арбузов А.Б.,  
Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Иващенко О.В., Дроздов В.А.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, [juliana@ihcp.ru](mailto:juliana@ihcp.ru)*

Повышение требований к экологическим и эксплуатационным свойствам моторных топлив при одновременном сокращении запасов нефтяного сырья способствуют вовлечению в их производство возобновляемых источников растительного происхождения. К числу перспективных технологий относится процесс получения "зеленого дизеля" путем одностадийного гидрокрекинга растительных масел. Образующийся в результате углеводородный продукт характеризуется повышенным содержанием изо-алканов и отсутствием в составе соединений серы и кислорода, а также ароматических углеводородов. Целью работы было изучение стабильности каталитических свойств системы Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе одностадийного крекинга растительного масла и определение возможных причин ее дезактивации. Синтез алюмоборатного носителя (содержание оксида бора 20 мас. %) выполняли путем смешения псевдобемита с раствором ортоборной кислоты с последующим прокаливанием при 550 °С. Закрепление платины на поверхности носителя (0.5 мас. %) осуществляли пропиткой по влагоемкости раствором H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> с дальнейшей сушкой и прокаливанием при 500 °С. Перед тестированием катализатор подвергали восстановительной обработке при 500 °С в течение часа. Каталитические испытания проводили на проточной установке в атмосфере водорода при температурах 350, 380 и 400 °С, давлении 4.0 МПа, массовой скорости подачи сырья 1.0 ч<sup>-1</sup> и объемном соотношении водород : сырье равном 1400 нм<sup>3</sup> : м<sup>3</sup>. В качестве сырья использовали рафинированное подсолнечное масло. Продолжительность испытаний катализатора при 350 °С составляла 20 часов, при 380 и 400 °С – 100 часов. После каталитических испытаний образцы катализатора исследовали методами термического анализа, низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>, ТПВ-H<sub>2</sub>, хемосорбции СО и H<sub>2</sub>, ПЭМВР, ТПД-NH<sub>3</sub>, РФА, ИК спектроскопии и ЭСДО.

При всех исследованных температурах в течение первых 15 часов работы катализатора Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдалась полная гидродеоксигенация

растительного масла с выходами жидких органических продуктов 86.9-83.6 мас. %, состоящих из n-алканов, изоалканов, циклоалканов и алкенов. При этом выход дизельной фракции (пределы кипения 150-350 °С) составлял 84.4-80.5 мас. %. При температуре 350 °С основными компонентами углеводородных продуктов процесса являлись n-алканы  $C_{17}$  и  $C_{18}$ , образующиеся за счет реакций гидродекарбонилирования и гидрирования/дегидратации. В газообразных продуктах преобладали монооксид углерода и алканы  $C_1$ - $C_2$ , формирующиеся в результате действия металлических центров катализатора. С увеличением температуры до 380 и 400 °С гидрирующая функция катализатора ослаблялась, что проявлялось в усилении протекания реакций декарбоксилирования и промежуточному образованию ненасыщенных углеводородов. Дальнейшее превращение ненасыщенных углеводородов на кислотных центрах катализатора по направлениям изомеризации, крекинга и насыщение водородом, активированным на металлических центрах, приводило к преимущественному формированию в составе газообразных продуктов алканов  $C_3$ - $C_4$  и обогащению дизельной фракции изоалканами вплоть до 23.6 мас. % (380 °С) и 59.6 мас. % (400 °С). При температуре 350 °С и времени работы катализатора до 20 часов отмечалась его дезактивация, проявлявшаяся в постепенном возрастании количества жирных кислот и их метиловых эфиров в целевой фракции на фоне ее устойчивого выхода. Данный факт может быть обусловлен тем, что температура процесса (350 °С) была низкой для реакций гидрокрекинга промежуточных карбоновых кислот. Повышение температуры до 380 и 400 °С способствовало усилению действия кислотной функции катализатора и одновременному увеличению степени протекания реакций гидрогенолиза  $C=O$  и  $C-CO$  связей в карбоновых кислотах, что обеспечивало полную гидродеоксигенацию масла на протяжении 100 часов. Тем не менее, активность катализатора снижалась со временем, что отражалось в уменьшении содержания изоалканов в дизельной фракции до 8.8 мас. % (380 °С) и 37.8 мас. % (400 °С). Наблюдаемая при данных температурах дезактивация катализатора объясняется снижением дисперсности платины в гидротермальных условиях и блокировкой его кислотных центров полиеновыми соединениями.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕПТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>

Шкуренко В.А.<sup>1</sup>, Смоликов М.Д.<sup>1,2</sup>, Яблокова С.С.<sup>1</sup>,  
Кириянов Д.И.<sup>1</sup>, Белый А.С.<sup>1,2</sup>

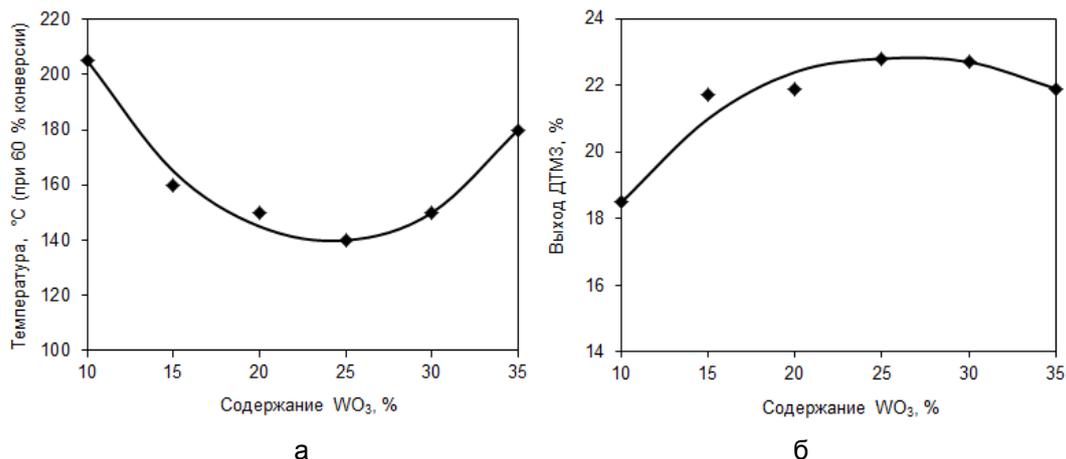
<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов,  
Омск, ул. Нефтезаводская, 54, [shkurenok@ihcp.ru](mailto:shkurenok@ihcp.ru)

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, Омск

Непрерывная тенденция к улучшению экологических характеристик товарных бензинов приводит к поиску альтернативных процессов получения менее вредных для окружающей среды компонентов моторных топлив. Технический регламент таможенного союза [1] по отношению к товарным бензинам ограничивает содержание углеводородов ароматического ряда. Снизить долю ароматики в бензинах можно за счет изопарафиновых углеводородов, характеризующихся большей экологичностью по сравнению с ароматическими углеводородами и высокой детонационной стойкостью. В настоящей работе в качестве компонента товарных бензинов предлагается использовать изомеризат фракции 75-105 °С, основу которой составляет гептан с небольшим количеством его изомеров. Данная фракция традиционно направляется на риформинг и является главным образом толуолообразующей фракцией, что негативно сказывается на качестве современных моторных топлив.

В данной работе приготовлены и исследованы катализаторы изомеризации Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> с различной концентрацией WO<sub>3</sub> – 10 ÷ 35 % мас., содержание Pt – 1 % мас. В качестве модельного сырья для каталитических исследований использовали н-гептан при следующих условиях реакции: T = 140 ÷ 240 °С, P = 1,5 МПа, H<sub>2</sub>/н-С<sub>7</sub> = 3 (мол.), ОСПС = 1 ч<sup>-1</sup>.

На рис. 1 (а и б) приведены изменение активности катализатора и выход целевых продуктов реакции – ди- и триметилзамещенных изомеров гептана (ДТМЗ) в зависимости от содержания WO<sub>3</sub>. Из представленных данных следует, что оптимальной концентрацией WO<sub>3</sub> в катализаторах в исследуемом диапазоне является 15 ÷ 25 % мас. – эти образцы обладают максимальной активностью в реакции изомеризации н-гептана и максимальным выходом целевых продуктов (на уровне 22-23 % мас.).



**Рис. 1.** Активность (а) и выход ДТМЗ (б) на катализаторах Pt/ $WO_3$ /ZrO<sub>2</sub> от содержания  $WO_3$

Одним из основных свойств катализаторов изомеризации является кислотность, т. к. реакция протекает на поверхности кислотных центров [2, 3]. Исследование кислотности образцов проводили методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО и ТПД аммиака.

Методом ИКС  $CO_{адс}$  установлено, что ZrO<sub>2</sub> характеризуется люьисовским типом кислотности (196 мкмоль/г). При внесении в катализатор  $WO_3$  значительно увеличивается бренстедовская кислотность (для образцов с содержанием  $WO_3$  – 10 и 15 % мас. концентрация БКЦ составляет 14 и 96 мкмоль/г соответственно). Катализаторы с содержанием  $WO_3$  – 25 и 35 % мас. оказались не прозрачны для ИК-излучения. Поэтому кислотность образцов дополнительно исследовали методом ТПД-NH<sub>3</sub>: показано, что образцы с содержанием  $WO_3$  – 15 и 25 % мас. характеризуются наибольшим содержанием кислотных центров. Таким образом, данные по кислотности образцов с различной концентрацией  $WO_3$  (в диапазоне 10 ÷ 35 % мас.) хорошо согласуются с данными по их каталитической активности.

Исследование катализаторов методом ИКС  $CO_{адс}$  выполнено на базе оборудования Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ТПД-NH<sub>3</sub> на базе оборудования Омского регионального центра коллективного пользования ОНЦ СО РАН.

## Литература

- [1] Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011.
- [2] П.Н. Боруцкий, *Катализ в промышленности* 2009, **2**, 65.
- [3] В.В. Брей, *Теор. и exper. химия* 2005, **3** (41), 156.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ ТАНТАЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА КРЕМНИЯ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Шор Е.А.<sup>1</sup>, Шор А.М.<sup>1</sup>, Наслузов В.А.<sup>1</sup>, Рёш Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Академгородок, 50/24, [shor-elena@rambler.ru](mailto:shor-elena@rambler.ru)

<sup>2</sup>Факультет химии и Каталитический исследовательский центр, Мюнхенский технический университет, Германия, Гархинг, 85747

Химическая переработка природного газа в углеводородные продукты актуальна в качестве альтернативного метода производства топлив, горюче-смазочных материалов, разнообразных химических веществ, а также с точки зрения экологии, как способ утилизации попутных газов при нефтедобыче.

Традиционно для этих целей используются катализаторы на основе переходных металлов (ПМ). В частности, такие катализаторы представлены закрепленными на оксидных носителях кластерами ПМ 7-8 групп. Исследования нанесенных на поверхности кластеров ранних ПМ являются значительно более редкими. Недавние работы Гейтса и др. показали возможность целенаправленного синтеза малых кластеров тантала на силикатных носителях [1], обладающих каталитической активностью в реакциях конверсии метана [2] и этана [3]. Структурные параметры кластеров, вычисленные на основании данных метода EXAFS, свидетельствуют о формировании тримеров тантала, однако, однозначная характеристика химического состава и способа координации кластеров затруднительна.

Целью настоящей работы было моделирование состава (степени гидрирования) трехъядерных кластеров тантала  $Ta_3H_n$  ( $n=0,3,5,6,7,8,9$ ) и способов их закрепления на поверхности кристобалита методом функционала плотности BP86. В расчетах использовался пакет программ ПараГаусс и гибридная квантово-механическая и молекулярно-механическая схема covEPE [4]. Частицы  $Ta_3H_n$  закреплялись на поверхности посредством замещения 3-х или 6-ти атомов водорода трех соседних силанольных вицинальных  $\equiv Si(OH)$  (Рис. 1а) и геминальных  $=Si(-OH)_2$  групп (Рис. 1б).

Согласно проведенным расчетам в большинстве равновесных структур кластер  $Ta_3H_n$  привязан к поверхности тремя и шестью Ta-O связями соответственно, длиной  $\sim 193$  пм. Максимальное число Ta-O связей равно

семи найдено для кластера  $Ta_3$  на модельной поверхности второго типа; дополнительная связь образуется при локализации одного из атомов кислорода в мостиковом положении на связи Ta-Ta. В этом случае среднее расстояние Ta-O до одной из  $=Si(O-)_2$  групп увеличивается на  $\sim 15$  пм. Средние длины связей Ta-Ta в кластерах, привитых к поверхности с вицинальными группами, увеличиваются на  $\sim 2$  пм с добавлением каждого атома водорода и составляют 258-277 пм. Средние длины связей Ta-Ta увеличиваются на  $\sim 19$  пм при переходе от комплекса  $(\equiv SiO-)_3 Ta_3$  к  $(=Si(O-)_2)_3 Ta$  и на  $\sim 5$  пм при добавлении атома H в ряду комплексов  $(=Si(O-)_2)_3 Ta_3 H_n$ , достигая максимального значения в 319 пм при  $n = 9$ .



**Рис. 1.** Наиболее стабильные кластеры  $Ta_3H_9$  и  $Ta_3H_7$ , закрепленные на вицинальных  $\equiv Si(OH)_2$  (а) и геминальных  $=Si(OH)_2$  (б) поверхностных силанольных группах  $\beta$ -кristобалита

Наиболее стабильными комплексами на поверхности с  $\equiv Si(OH)$  и  $=Si(OH)_2$  группами являются кластеры  $(\equiv SiO-)_3 Ta_3 H_9$  и  $(=Si(O-)_2)_3 Ta_3 H_7$ . Таким образом, оптимальное соотношение H/Ta рассчитано равным  $\geq 3$  и  $\sim 2.3$  для  $Ta_3 H_n$  на поверхности с вицинальными и геминальными силанольными группами, соответственно. Обнаруженные тенденции в изменении Ta-O и Ta-Ta длин связей помогают в отнесении двух поверхностных форм комплексов тримеров тантала, идентифицированных по данным EXAFS [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №1.

## Литература

- [1] S. Nemana, B.C. Gates, *J. Phys. Chem. B.* 2006, **110**, 17546.
- [2] S. Nemana, B.C. Gates, *Catal. Lett.* 2007, **113**, 73.
- [3] S. Nemana, B.C. Gates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2006, 3996.
- [4] В.А. Наслузов, Е.А. Иванова-Шор, А.М. Шор, И.В. Юданов, Н. Рёш, *Кинет. Катал.* 2010, **51**, 859.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО БОРНОЙ КИСЛОТОЙ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ МЕТОДАМИ ЯМР И ЗОНДОВОЙ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

Юрпалов В.Л.<sup>1</sup>, Дроздов В.А.<sup>1,2</sup>, Фёдорова Е.Д.<sup>1</sup>, Карпова Т.Р.<sup>1</sup>,  
Лавренов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск,  
[yurpalovv@mail.ru](mailto:yurpalovv@mail.ru)

<sup>2</sup>Омский научный центр СО РАН, Омск

Кислотно-основные свойства материалов играют важную роль в процессах адсорбции, катализа, а также в приготовлении катализаторов. Модифицированные амфотерные оксиды переходных металлов, например,  $\gamma$ -оксид алюминия, широко применяют в качестве кислотных или основных компонентов различных катализаторов, так как модифицирование позволяет регулировать число и силу кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) и кислотных центров Брэнстеда (БКЦ) на поверхности носителя. Так, модифицированный борной кислотой  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с нанесёнными металлами (Pt, Ni) проявляет высокую каталитическую активность в реакциях гидроизомеризации циклических и *n*-алканов [1], а также в олигомеризации этилена [2].

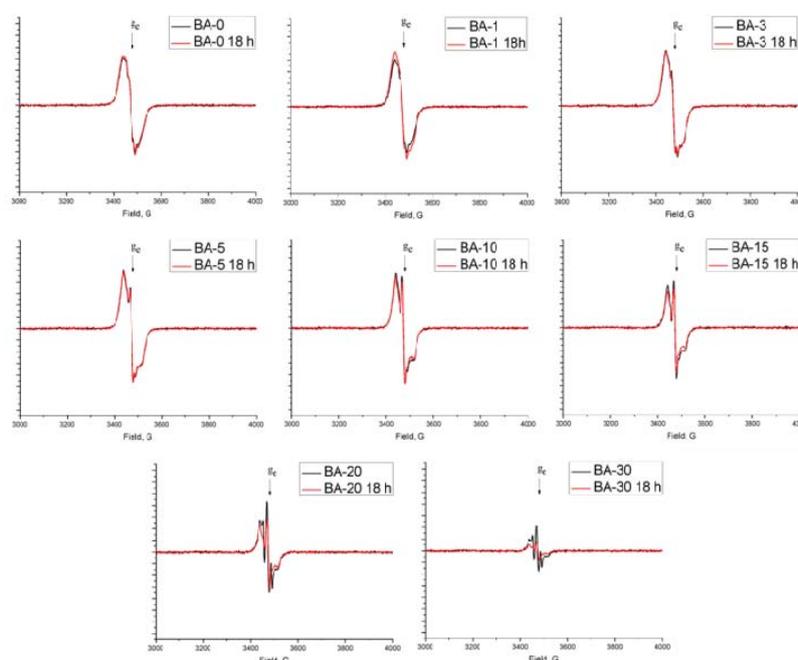
Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с применением молекул-зондов является удобным методом исследования акцепторных (кислотных) и донорных (основных) поверхностных центров [3,4]. Одним из самых распространённых спиновых зондов является стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPO), а также его производные. Ароматические и полиароматические соединения, например антрацен, пирен, бензол, толуол и их производные, находят всё более широкое применение в количественном определении центров различных типов и силы [5].

Таким образом, целью данной работы является исследование кислотности модифицированного борной кислотой  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  методами MAS ЯМР спектроскопии и ЭПР спектроскопии с применением молекул-зондов.

Синтез образцов  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированного борной кислотой, с содержанием модификатора от 1 до 30 масс % в пересчёте на  $\text{B}_2\text{O}_3$  (ВА-0, ВА-1, ВА-3, ВА-5, ВА-10, ВА-15, ВА-20 и ВА-30) описан в работах [1] и [2]. ЭПР спектры получены на спектрометре Bruker EMXplus ( $\nu \sim 9.74$  ГГц,  $\nu_{\text{мод}} = 100$  кГц) с использованием сдвоенного резонатора ER 4105 DR относительно

монокристалла медного купороса и растворов TEMPO в качестве концентрационных стандартов. ЯМР спектры  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Bruker Avances 400 (400 МГц) в твёрдой фазе при вращении под магическим углом ( $\nu \sim 10$  кГц). Образцы, прокалённые при  $500^\circ\text{C}$ , после охлаждения до комнатной температуры в токе газообразного азота были отправлены на ЯМР анализ, либо на ЭПР – после обработки растворами зонда (TEMPO и антрацен в *n*-гексане/толуоле).

ЭПР спектры TEMPO, полученные после его адсорбции на поверхности ВА-0–ВА-30, представлены на рис. 1. Их анализ позволяет выявить 3 составляющих ЭПР сигнала: широкий (150 Гс) слаборазрешённый сигнал комплекса TEMPO- $\text{Al}_{\text{КН}}$  с *g*-фактором 2.005 (ЛКЦ), а также более узкий (до 100 Гс) уширенный триплет TEMPO-протон с *g*-фактором 2.004 и средней КСТВ = 30 Гс (БКЦ). При повышении содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  в образцах наблюдается уменьшение вклада ЛКЦ с одновременным увеличением числа БКЦ. Для оксида алюминия с содержанием оксида бора более 15 % наблюдается практически полное исчезновение ЛКЦ, а также уменьшение интегральных интенсивностей сигнала, что свидетельствует о превращении зонда в ЭПР неактивный продукт на сильноокислых протонах.



**Рис. 1.** Спектры ЭПР образцов ВА после обработки раствором TEMPO в *n*-гексане.  
 $g_e$  – значение *g*-фактора свободного электрона 2.0023

На  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах образцов наблюдается замещение сигналов неокислотных и «слабокислых» протонов (в области 2 м.д.) гидроксильной

поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  более «кислыми» (5-6 м.д.) протонами при увеличении количества вводимого модификатора, что в свою очередь согласуется с данными ЭПР. Вероятно, образующиеся в результате модифицирования  $\gamma$ -оксида алюминия борной кислотой БКЦ являются ответственными за проведение реакций изомеризации, а также влияют на адсорбцию соединений никеля при синтезе катализаторов олигомеризации этилена.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

### Литература

- [1] Lavrenov A.V., Buluchevskii E.A., Moiseenko M.A. et. al., *Kinet. Catal.*, **2010**, *51*, 3, 404–409.
- [2] Федорова Е.Д., Казаков М.О., Лавренов А.В. и др., *ХИУР*, **2013**, *21*, 115-122.
- [3] Голубев В.Б., Лунина Е.В., Селивановский А.К., *Успехи химии*, **1981**, *50*, 5, 792-812.
- [4] Samoilova R.I., Dikanov S.A., Fionov A.V. et. al., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 17621–17629.
- [5] Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O. et. al., *Appl. Catal., B.*, **2011**, *103*, 397–403.

# **МОЛОДЁЖНЫЙ ФОРУМ**



## ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ 3D-ЭЛЕМЕНТАМИ ВЫСОКОЧИСТЫХ $\delta$ -, $\theta$ -, $\alpha$ -, $\gamma$ -, $\gamma^*$ - ФАЗ $\text{Al}_2\text{O}_3$

**Баронский М.Г., Расторгуев А.А., Снытников В.Н.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
просп. Академика Лаврентьева, 5, E-mail: [baronskiymg@mail.ru](mailto:baronskiymg@mail.ru)*

При использовании  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как носителя в каталитических процессах важно знание о его пространственном и электронном строении, фазовом и примесном составе, дефектности структуры. Хром, железо и другие элементы могут присутствовать в низких концентрациях ( $<10^{-3}$  масс. %) в качестве естественных примесей в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1, 2]. Способность к люминесценции  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , внедренных в матрицу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , изученность собственного электронного строения ионов позволяет использовать их в качестве люминесцентных зондов. Кроме того, использование низких концентраций примесей 3d-элементов в качестве ионов – зондов дает возможность обойтись без специального легирования образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и, тем самым, избежать внесения дополнительных искажений в структуру материала. Систематические исследования состава и структуры высокочистых однофазных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в литературе представлены мало. Основная цель работы: исследование электронного строения наноразмерных порошков однофазных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\gamma$ -,  $\alpha$ -фазы) методом фотолюминесцентного (ФЛ) зондирования локальной структуры 3d-элементами в концентрации до  $10^{-4}$  масс. %.

Люминесцентные измерения проводили на спектрофлуориметре CaryEclipse (Varian) при комнатной температуре. Выявлена люминесценция в каждой из фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Анализ спектров ФЛ и возбуждения (ВФЛ) позволил отнести найденную люминесценцию к соответствующим центрам свечения ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ). Все образцы охарактеризованы с использованием физико-химических методов: комплексный термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ, электронная спектроскопия диффузного отражения, элементный анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. В образцах  $\gamma$ -,  $\gamma^*$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированных из кристаллического бемита и псевдобемита (без рефлекса 020), обнаружена фотолюминесценция  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$

в концентрации, не детектируемой рентгенофлуоресцентным методом ( $<10^{-3}$  масс. %). Анализ показал, что свойства гамма- фаз оксидов алюминия существенно различаются по ряду физико-химических характеристик [3]. Из спектров ВФЛ получены оценки силы кристаллического поля, параметров Рака и степени ковалентности в  $\gamma$ - и  $\gamma^*$ -фазах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из спектров ФЛ найдено соотношение октаэдрических ( $\text{Cr}^{3+}$ ) и тетраэдрических ( $\text{Fe}^{3+}$ ) катионных позиций. Обнаружено влияние остаточных объемных и поверхностных ОН-групп на локальную структуру  $\gamma$ - и  $\gamma^*$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В каждой из фаз, наряду с объёмной ФЛ, выявлена люминесценция, приписываемая к свечению  $\text{Cr}^{3+}$  в приповерхностных структурах.

Шпинельная структура  $\gamma$ - и  $\gamma^*$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляется, в частности, различиями в удельной поверхности, что напрямую связано с отличающимися по толщине слоями. Каждый наноразмерный слой такой структуры можно рассматривать как 3D дефект, уровни энергий которого располагаются в зоне запрещённых состояний. Высокая концентрация такого типа нанодефектов может приводить к наблюдаемым люминесцентным различиям в поведении  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\gamma$ -,  $\gamma^*$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [3]. Анализ полученных результатов по исследованию однофазных и, в частности,  $\gamma$ - и  $\gamma^*$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показывает наличие тесной взаимосвязи между электронными и морфологическими характеристиками нанокристаллитов в изучаемых образцах.

Авторы признательны О.П. Криворучко и А.В. Жужгову за синтез образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31704 мол\_а и фонда Сколково УНИХИТ (соглашение № 64).

## Литература

- [1] L. Trinkler, B. Berzina, Z. Jevsjutina, J. Grabis, I. Steins, C.J. Baily, *Optical Materials* 2012, **34**, 1553.
- [2] L. Trinkler, B. Berzina, D. Jakimovica, J. Grabis, I. Steins, *Optical Materials* 2011, **33**, 817.
- [3] A. Rastorguev, M. Baronskiy, A. Zhuzhgov, A. Kostyukov, O. Krivoruchko and V. Snytnikov, *RSC Adv* 2015, **5**, 5686.

## ПОЛИГЕКСЕНЫ – МОДИФИКАТОРЫ СВОЙСТВ ПОЛИОЛЕФИНОВ

**Баскакова К.И.<sup>1</sup>, Шундрин И.К.<sup>1</sup>,  
Ечевская Л.Г.<sup>2</sup>, Мацько М.А.<sup>2</sup>, Захаров В.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9, [ishund@nioch.nsc.ru](mailto:ishund@nioch.nsc.ru)

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
просп. Академика Лаврентьева, 5

Высокомолекулярные поли(1-гексены) характеризуются низкой температурой стеклования, проявляют свойства эластомеров, и являются потенциальными модификаторами вязкоупругих свойств пластиков на основе полиолефинов. Поли(1-гексены) с различным молекулярным весом, в том числе и сверхвысокомолекулярные, были синтезированы на высокостереоспецифическом титанмагниево катализаторе. Полимеры имели разную стереорегулярность в зависимости от условий полимеризации.

Большой интерес для промышленности представляют вибропоглощающие материалы, способные перерабатываться методом литья под давлением или экструзии. Такие материалы (термоэластопласты) могут быть получены при смешении поли(1-гексенов) с олефиновыми термопластами. Вязкоупругие свойства синтезированных поли(1-гексенов) и их смесей с полимерами на основе этилена, пропилена и их сополимеров (ПЭВП, ПП, СЭП, СКЭПТ) были исследованы методом динамического механического анализа в температурном диапазоне от  $-160$  до  $+150$  °С. Температуры стеклования синтезированных поли(1-гексенов) находятся в диапазоне  $-49$ ÷ $-60$  °С и зависят от их стереорегулярности и молекулярной массы. Поли(1-гексены) имеют высокий тангенс механических потерь ( $\text{tg } \delta = 1.1$ ÷ $1.6$ ), т.е. обладают высокими вибропоглощающими свойствами, сопоставимыми со свойствами таких каучуков как СКЭПТ-40, 50, 60 ( $\text{tg } \delta = 1.1$ ÷ $1.4$ ).

Показано, что на температурную область эффективного вибропоглощения и величину коэффициента механических потерь влияет не только состав вибропоглощающего материала (соотношение полимеров в смеси), но и степень совместимости полимеров.

## ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ТИТАНМАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ИК-8-21 И УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

**Батыршин А.З.<sup>1</sup>, Салахов И.И.<sup>1</sup>, Сергеев С.А.<sup>2</sup>, Букатов Г.Д.<sup>2</sup>,  
Барабанов А.А.<sup>2</sup>, Сахабутдинов А.Г.<sup>1</sup>, Захаров В.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ОАО "Нижнекамскнефтехим", 423574, Нижнекамск, [ajr-b@yandex.ru](mailto:ajr-b@yandex.ru)

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Полипропилен (ПП) является одним из наиболее крупнотоннажных полимеров, и его производство развивается высокими темпами. В промышленном производстве ПП ключевую роль играют титанмагниево катализаторы (ТМК) "IV поколения". Эти катализаторы обеспечивают высокий выход полимера при полимеризации в жидком мономере (30÷60 кг ПП на 1 г катализатора) с изотактичностью полипропилена более 96 %. Однако, немаловажной характеристикой, которой должен обладать порошок ПП, кроме показателя текучести расплава (чувствительность катализатора к водороду), содержания атактической фракции в полимере (стереорегулярность полимера) и насыпной плотности, является узкий гранулометрический состав. Низкое содержание катализаторной мелочи и узкий гранулометрический состав в значительной степени снижают количество образовавшихся мелких частиц полимера, которые являются основным источником "клейкости" в полимере и могут повлиять на снижение производительности реактора в процессе регулирования рабочих параметров [2].

В лабораторных условиях проведены испытания титанмагниево катализаторов марки "ИК-8-21" с размером частиц 30÷60 мкм, разработанных в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Испытания катализаторов проводили в процессе жидкофазной полимеризации пропилен с целью определения влияния исходных размеров частиц катализаторов и условий полимеризации на морфологию порошка и свойства образующегося полипропилена.

Варьируемые условия процессов приготовления каталитического комплекса и проведения полимеризации пропилен следующие: Al/Ti (мол.) от 500 до 5000, Al/Si (мол.) от 10 до 30; температура процесса полимеризации от 60 до 90 °С; продолжительность процесса полимеризации от 15 до 120 минут; концентрация водорода в реакционной среде от 0 до 40 % об.

В результате проведенных испытаний установлено, что варьирование условий полимеризации пропилена и соотношения компонентов позволяет регулировать свойства получаемого полипропилена.

С ростом среднего размера частиц катализатора наблюдается увеличение среднего размера крупинок порошка полипропилена, при этом количество частиц размером менее 200 мкм находится на уровне 0,1 %, либо вовсе отсутствует. Также с увеличением среднего размера частиц катализатора отмечено понижение активности катализатора и снижение насыпной плотности ПП с 480 до 430 г/л.

### **Литература**

- [1] Э.А. Майер, Г.Д. Букатов, А.Н. Рассказов, В.А. Захаров. *Журн. Высокомолекуляр. Соединения*, 1991, **12**, 2499.
- [2] M. Jensen, J. Hain, A. Myers, A. Hummel. *Журн. Нефтегазовые технологии*, 2008, **8**, 87.

## САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ КОМПОНЕНТОВ ПНГ

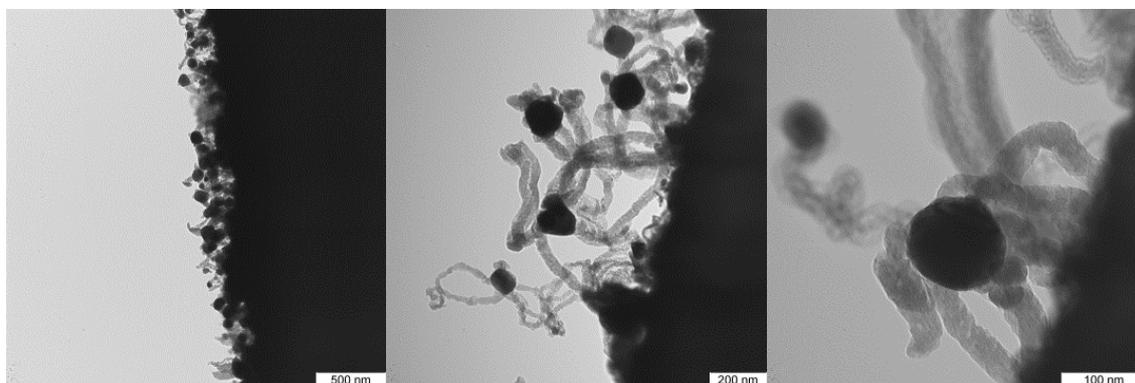
**Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090.  
E-mail: [bauman@catalysis.ru](mailto:bauman@catalysis.ru)*

Одной из самых насущных экономических и экологических проблем России является вопрос повышения эффективности использования природных ресурсов. Добыча нефти сопровождается выбросом больших объемов попутного нефтяного газа (ПНГ) [1]. В настоящее время доля утилизации ПНГ в экономически развитых странах (США, Канаде, Норвегии) составляет 99-100 %, тогда как в России, странах ближнего Востока и Африки значительная часть газа по-прежнему сжигается в факелах [2].

Одним из перспективных способов утилизации компонентов попутного нефтяного газа ( $C_1$ - $C_6$  углеводороды) может выступать их каталитическое разложение. В результате разложения углеводородов на катализаторах, содержащих металлы подгруппы железа, образуется ценный углеродный материал (нанотрубки, нановолокна) [3].

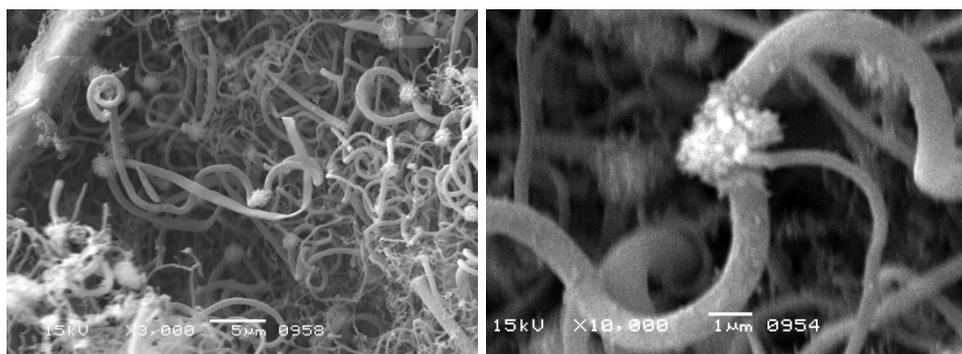
В работе предложен новый метод синтеза катализаторов, основанный на явлении углеродной эрозии массивных металлов и сплавов в среде хлоруглеводородов. Ранее было показано [4], что в результате дезинтеграции сплавов-предшественников (проволока, фольга) происходит формирование близких по составу и размеру частиц (рис. 1), играющих в дальнейшем роль центров роста углеродных нитей субмикронного диаметра.



**Рис. 1.** Центры роста углеродных нитей на поверхности проволоки Ni-Cr, образующиеся в результате углеродной эрозии сплава в реакционной среде  $CH_2Cl_2/H_2/Ar$  при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (время контакта – 20 минут). Снимки ПЭМ

Получаемая таким образом каталитическая система (Ni/УНП) характеризуется высокой активностью в реакции разложения хлоруглеводородов и отходов хлорорганического синтеза, чрезвычайной устойчивостью к агрессивной среде и огромной производительностью по углеродному материалу (свыше 500 г/г<sub>Ni</sub>).

В работе, на примере модельных углеводородов (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), будет показано, что каталитические системы, полученные в результате углеродной эрозии никелевых сплавов в атмосфере хлоруглеводородов, также могут быть применимы для переработки компонентов попутного нефтяного газа с получением наноструктурированного углеродного материала. В докладе будут обсуждены особенности морфологии и текстуры получаемых углеродных нитей, причины образования бимодальных углеродных структур в результате вторичной дезинтеграции активных центров (рис. 2), а также вопросы практического использования основного продукта переработки ПНГ – углеродного наноматериала.



**Рис. 2.** Вторичная дезинтеграция активных центров катализатора Ni/УНП при разложении смеси углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Снимок СЭМ

Работа выполнена при поддержке Российской Академии наук (проект № V.45.3.5) и ОХНМ РАН.

## Литература

- [1] И.А. Игитханян, Г.Ю. Боярко, *Вестник ТГПУ* 2011, **12**, 19.
- [2] А.Г. Коржубаев, И.В. Филимонова, Д.А. Ламерт, *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление* 2012, **3**, 42.
- [3] Э.Г. Раков, *Российский химический журнал* 2004, **XLVIII**, 12.
- [4] I.V. Mishakov, Yu.I. Bauman, D.V. Korneev, A.A. Vedyagin, *Topics in Catalysis* 2013, **56**, 1026.

# **<sup>1</sup>H ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТГФ С АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, ВЫСТУПАЮЩИМИ В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРОВ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ**

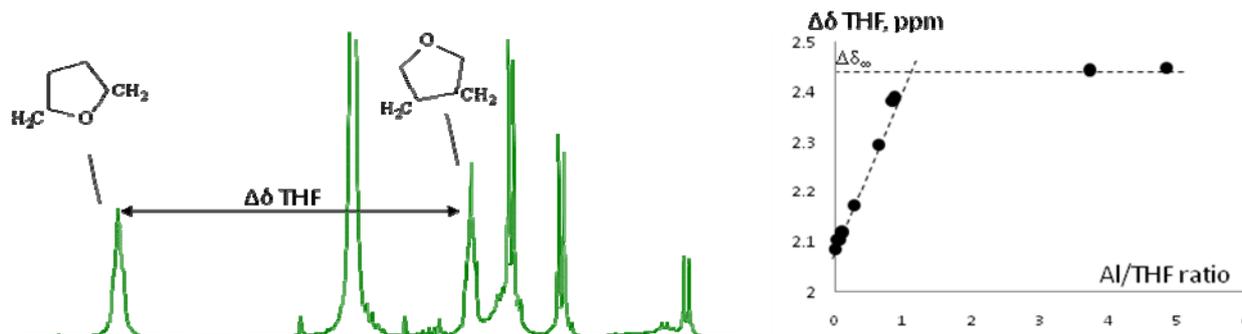
**Жарков И.В., Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е.**

*Институт проблем химической физики РАН, 142432 Московская область, Ногинский район, город Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1.  
E-mail: [igor.zharkov@phystech.edu](mailto:igor.zharkov@phystech.edu)*

Металлоценовые каталитические системы являются эффективными катализаторами для гомо- и сополимеризации олефинов. Наиболее распространенным и эффективным активатором таких систем является метилалюмоксан (MAO). Ранее нами было показано [1], что изобутилалюмоксаны, полученные контролируемым гидролизом триизобутилалюминия (ТИБА), проявляют активирующую способность, сравнимую с MAO. К текущему моменту было также установлено, что алюминийорганические соединения (АОС) другого класса, а именно арилоксиды изобутилалюминия, эффективно активируют металлоценовые прекурсоры в гомо- и сополимеризации олефинов. Таким образом, эти АОС, так же как и MAO, образуют катионные интермедиаты с соединениями переходных металлов, выступая при этом в качестве Льюисовых кислот. Для исследования влияния природы АОС на каталитические свойства комплексных катализаторов важно сравнить электроноакцепторные свойства АОС, отличающихся строением и природой заместителей, при атоме алюминия.

Цель данной работы – изучение методом <sup>1</sup>H ЯМР реакции комплексообразования АОС изобутильного ряда с ТГФ (в качестве модельного электронодонорного соединения) и проведение сравнительной оценки акцепторных свойств АОС согласно найденным величинам констант комплексообразования и значениям электроотрицательности атома алюминия в этих соединениях. В качестве исследуемых АОС выступают ТИБА, изобутилалюмоксаны, полученные гидролизом ТИБА, и различные арилоксиды изобутилалюминия. Суть экспериментов заключается в титровании АОС тетрагидрофураном, с варьированием мольного соотношения реагентов в пределах 0.1-5 моль/моль. Наблюдение велось за относительным химическим сдвигом сигналов OCH<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub> протонов ТГФ. Общий вид зависимости

относительного химического сдвига ( $\Delta\delta$ ) от молярного соотношения Al/THF показан на Рис. 1.



**Рис. 1.** Слева: <sup>1</sup>H ЯМР спектр смеси ТГФ/АОС,  $\Delta\delta$  обозначает относительный химический сдвиг сигналов OCH<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub> групп ТГФ. Справа: общий вид зависимости  $\Delta\delta$  от молярного соотношения Al/ТГФ с отмеченным линейным участком и участком насыщения.

Эта зависимость включает в себя начальный линейный участок, где  $\Delta\delta$  растет пропорционально соотношению Al/ТГФ, и участок насыщения, где  $\Delta\delta$  остается постоянным ( $\Delta\delta_{\infty}$ ). Конкретные зависимости для разных веществ, вместе с точными данными по концентрациям, были использованы для определения констант комплексообразования. Значения относительных химических сдвигов сигналов CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> протонов изобутильных групп были использованы для оценки электроотрицательности атома алюминия как в чистых АОС, так и в их комплексах с ТГФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-01281-а, 15-03-02307-а).

## Литература

- [1] Н.М. Бравая, Е.Е. Файнгольд, О.Н. Бабкина, С.Л. Саратовских, А.Н. Панин, И.В. Жарков, Е.А. Фушман, *Известия АН. Серия химическая*, **2013**, №2, 568-565.

## СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И МОНТМОРИЛЛОНИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗНОГО ТИПА

Заболотнов А.С.<sup>1</sup>, Бревнов П.Н.<sup>1</sup>, Крашенинников В.Г.<sup>1</sup>,  
Бакиров А.В.<sup>2</sup>, Бабкина О.Н.<sup>3</sup>, Новокшонова Л.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,  
Москва, [zabolotnov.ru@gmail.com](mailto:zabolotnov.ru@gmail.com)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,  
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук, Москва

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт  
проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка

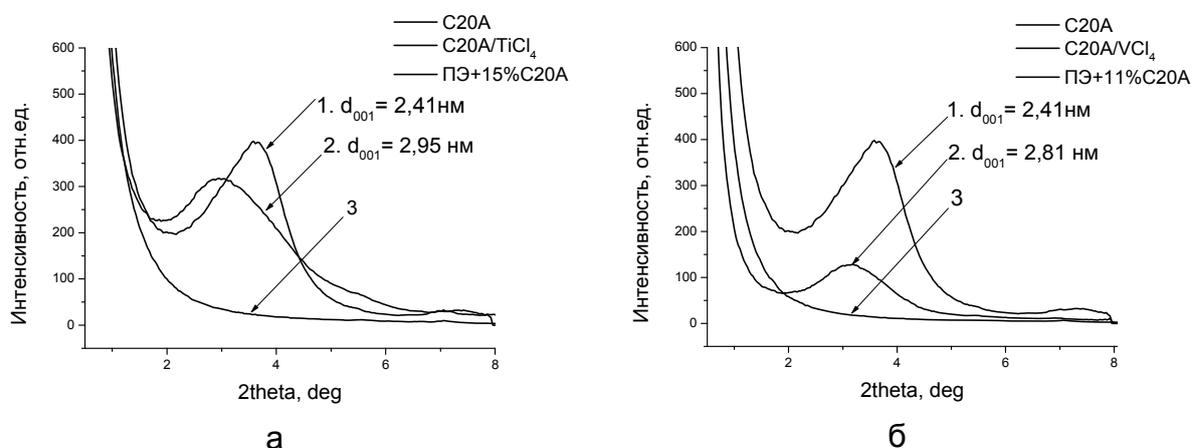
Наноккомпозиты на основе монтмориллонита (ММТ) обладают уникальными комплексами эксплуатационных свойств. Для достижения максимального улучшения характеристик наноккомпозитов важно достичь максимальную эксфолиацию частиц наполнителя на слои нанометровой толщины в полимерной матрице.

Данная работа направлена на разработку эффективных способов синтеза наноккомпозитов на основе СВМПЭ и монтмориллонита. Традиционный метод получения композитов путем смешения компонентов в расплаве полимера в случае СВМПЭ практически неприменим из-за высокой вязкости его расплава. Для получения таких композитов наиболее эффективным представляется полимеризационный метод синтеза.

Были исследованы процессы хемосорбции компонентов металлорганических катализаторов на основе хлоридов ванадия и титана на ММТ и последующей полимеризации этилена в режимах газофазной и суспензионной полимеризации. Исследовано влияние поверхностной концентрации катализатора на удельную активность сформированных систем и структуру образующихся полимерных наноккомпозитов.

Структуру активированного металлорганическими катализаторами монтмориллонита и синтезированных композитов исследовали методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 1 приведены дифрактограммы, наглядно демонстрирующие изменение структуры монтмориллонита при интеркаляции катализаторов и последующей полимеризации этилена. Интеркалирование катализаторов  $TiCl_4$  и  $VCl_4$  в межслоевое пространство слоистого силиката

приводит к увеличению межплоскостного расстояния ММТ, о чем говорит смещение межслоевого рефлекса ММТ в сторону меньших углов (кривые 2 на Рис. 1а, 1б). Увеличение межплоскостного расстояния составляет 4 Å в случае  $\text{VCl}_4$  и более 5 Å для  $\text{TiCl}_4$ . Полученные результаты являются прямым доказательством интеркаляции металлоорганических катализаторов в межслоевое пространство органоимодифицированного ММТ. Отсутствие межслоевого рефлекса монтмориллонитана на дифрактограммах нанокompозитов, полученных путем полимеризации этилена на соответствующих катализаторах (кривые 3, рис. 1а, 1б) означает эксфолиацию частиц монтмориллонита в процессе синтеза.



**Рис. 1.** Дифрактограммы рентгеновского рассеяния образцов монтмориллонита C20A (1), C20A, активированного металлоорганическими катализаторами  $\text{TiCl}_4$  (2, рис. 1а) и  $\text{VCl}_4$  (2, рис. 1б), нанокompозитов на основе полиэтилена, полученных путем полимеризации этилена на соответствующих катализаторах (3)

При переходе от газофазного режима полимеризации к полимеризации в суспензии в среде органического растворителя возникают проблемы, связанные с переходом части катализатора в растворитель. В результате проведенных исследований были определены условия закрепления катализатора в межслоевом пространстве органоимодифицированного монтмориллонита, позволяющие исключить образование свободного полимера и достигнуть полной эксфолиации частиц наполнителя в процессе синтеза.

Молекулярная масса полимерной матрицы нанокompозитов, синтезированных путем суспензионной полимеризации была измерена вискозиметрическим методом и составила  $2\text{-}3 \cdot 10^6$  г/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Грант 12-03-01102-а.

## ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО Cr<sup>3+</sup>-ЗОНДИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ИСПАРЕНИЯ

**Костюков А.И., Расторгуев А.А., Снытников В.Н., Снытников Вл.Н.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
просп. Академика Лаврентьева, 5, E-mail: [ant.kostyukov@mail.ru](mailto:ant.kostyukov@mail.ru)*

Одним из методов получения наноразмерного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, позволяющего регулировать размер нанокристаллитов в диапазоне 1-10 нм с малой степенью дисперсности, является метод лазерного испарения мишеней излучением непрерывного СО<sub>2</sub>-лазера [1]. Перспективным методом по изучению локальной структуры, примесного состава, дефектности наноразмерного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются методики фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии с использованием зондирующих ионов Cr<sup>3+</sup> [2]. Ион Cr<sup>3+</sup>, встраиваясь в объемную матрицу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изоморфно и изовалентно замещает ион Al<sup>3+</sup> и дает ФЛ, свойства которой зависят от матрицы внедрения. Кроме того, при известных нам методах синтеза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нем присутствует примесь хрома даже в высокоочищенном сырье.

Целью работы является установление примесного состава, локальной структуры и выявление ФЛ методами особенностей наноразмерного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированного методом лазерного испарения излучением СО<sub>2</sub>-лазера ( $\lambda = 10,6$  мкм,  $P = 120$  Вт) мишеней порошка  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как специально нелегированного, так и модифицированного хромом (в концентрациях 0.05, 0.5 и 1 масс. %).

Образцы были охарактеризованы методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), комплексного термогравиметрического анализа (ТГА). Люминесцентные измерения проводили на спектральном комплексе открытой архитектуры и на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian). Источниками возбуждения ФЛ являлись полупроводниковые лазеры 447 нм, 532 нм мощностью ~60 мВт. Для измерений спектров возбуждения (ВФЛ) применяли ксеноновую лампу ДКСШ-1000. Спектры ФЛ регистрировали в диапазоне 550-900 нм, а спектры ВФЛ в области 350-700 нм.

Содержание хрома в мишенях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было ниже предела обнаружения методом рентгенофлуоресцентного элементного анализа (менее 10<sup>-3</sup> масс. %).

На дифрактограмме синтезированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляется фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и слабо разрешенные малоинтенсивные пики относимые к  $\theta$ -,  $\delta$ -,  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ . По данным ПЭМВР синтезированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлен преимущественно нанокристаллитами  $\theta$ -,  $\delta$ -,  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размерами от 3 до 10 нм, причем  $\gamma$ -фаза не наблюдается. Данные ПЭМВР и РФА также свидетельствуют о наличии в образцах рентгеноаморфной фазы, содержание которой было оценено методом ТГА и составило  $\sim 10\text{-}50$  масс. %. Спектры ФЛ порошков синтезированных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлены сложными кривыми с максимумами при значениях 686, 694, 698 и 710 нм (ламповое возбуждение). Анализ этих кривых позволил приписать их к переходу  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  в ионах  $\text{Cr}^{3+}$  в матрицах с локальной структурой  $\theta$ -,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , соответственно. При возбуждении ФЛ п/п лазером удается выделить линии 694,1 нм ( $14408\text{ см}^{-1}$ ) и 692,6 нм ( $14438\text{ см}^{-1}$ ) с расщеплением  $\sim 30\text{ см}^{-1}$ , характерным для  $\alpha$ -фазы объемного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированного  $\text{Cr}^{3+}$ . Спектры ВФЛ не противоречат такому отнесению. Стоит отметить, что положение максимумов ФЛ  $\text{Cr}^{3+}$ :  $\theta$ -,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в наноразмерном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  лежит практически при тех же значениях, что и для крупнокристаллического, а максимумы в спектрах ВФЛ сдвигаются в длинноволновую часть спектра по мере увеличения концентрации.

Проведенные исследования локальной структуры рентгеноаморфного наноразмерного порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного путем лазерного испарения показали возможность определения фазового состава. Для этого был использован метод ФЛ  $\text{Cr}^{3+}$  - зондирования с выявлением наноразмерных фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не проявляющих себя в ПЭМВР и РФА исследованиях. Проведено сравнение спектральных характеристик изучаемых образцов со свойствами наноразмерных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приготовленных с использованием традиционных методов синтеза [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31704 мол\_а и фонда Сколково УНИХИТ (соглашение № 64). Авторы выражают благодарность Жужгову А.В. и Криворучко О.П. за синтез мишеней  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Литература

- [1] В.Н. Снытников, Вл.Н. Снытников, Д.А. Дубов и др., *Прикладная механика и техническая физика* 2007, **48** (2), 172.
- [2] С.П. Феофилов, *Физика твердого тела* 2002, **44** (8), 1348.
- [3] A. Rastorguev, M. Baronskiy, A. Zhuzhgov, et.al, *RSC Adv* 2015, **5**, 5686.

## НОВЫЕ МОДИФИКАЦИИ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА: ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА, ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ

Кошевой Е.И., Микенас Т.Б., Захаров В.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, [evgeny.koshevoy@yandex.ru](mailto:evgeny.koshevoy@yandex.ru)*

В Институте катализа СО РАН разработан широкий набор высокоэффективных титан-магниевых катализаторов (ТМК), полученных с использованием в качестве исходных компонентов магнийорганических соединений различного состава [1]. Эти катализаторы, отличающиеся составом и морфологией, обладают различными каталитическими свойствами в полимеризации этилена.

В настоящей работе исследованы титан-магниевые катализаторы различного состава и морфологии, отличающиеся условиями синтеза  $MgCl_2$ -содержащего носителя. Химический состав носителей и ТМК был исследован комплексом физико-химических методов. Установлено, что новые модификации катализаторов, для которых используются носители, полученные хлорированием раствора магнийорганического соединения  $Ph_4Mg_3Cl_2$  кремнийорганическими соединениями  $SiR_xCl_y(OEt)_z$ , содержат в своем составе OEt-группы (8-17 % масс.), которые не удаляются после обработки носителя тетрахлоридом титана, а также алюминийорганическими соединениями (АОС). Согласно данным элементного анализа носителей и  $^{13}C$ -ЯМР спектроскопии их растворов в тетрагидрофуране, OEt-группы в новых модификациях носителей присутствуют в виде EtOH. Исследование носителей методом рентгенофазового анализа показало, что кристаллические структуры новых модификаций носителей имеют наиболее разупорядоченную кристаллическую структуру, в которой этанол интеркалирован между плоскостями  $MgCl_2$ . Методом низкотемпературной адсорбции азота было установлено, что пористая структура образцов развивается в процессе синтеза катализатора и его последующей активации АОС. Для ТМК, модифицированных OEt-группами, развитие пористой структуры происходит после их обработки АОС. Новые модификации ТМК, активированные АОС, обладают высокой удельной поверхностью (350-500 м<sup>2</sup>/г) и малым диаметром пор ( $\approx$  3 нм). Методом

сканирующей электронной микроскопии показано, что частицы новых модификаций носителей и катализаторов однородны по форме. Текстура поверхности частиц катализатора, как и в случае пористой структуры, развиваются в процессе синтеза катализатора и последующей его активации.

Было установлено, что в исследуемом ряду катализаторов различного состава и морфологии высокая удельная поверхность и малый диаметр пор катализатора приводили к повышенной насыпной плотности порошка полимера и более низким молекулярным массам полимера.

### **Литература**

- [1] Микенас, Т.Б. Новое поколение высокоэффективных нанесенных катализаторов циглеровского типа для производства полиэтилена с регулируемой морфологией и молекулярной структурой: автореф. ... дис. д-ра. хим. наук. Новосибирск, 2013, 41 с.

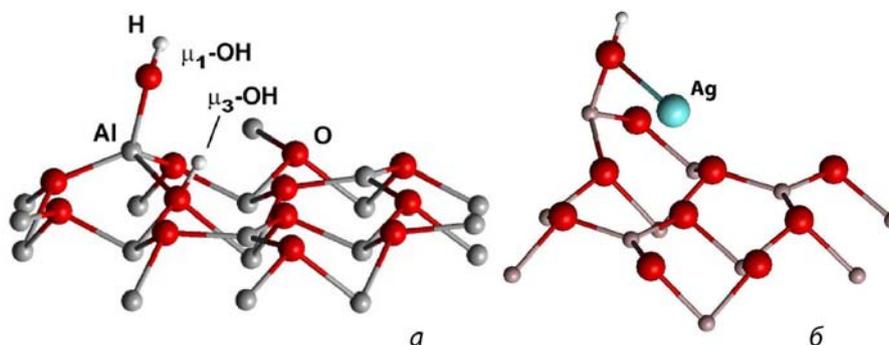
## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ O<sub>2</sub> И NO НА ЧАСТИЧНО ОКИСЛЕННЫХ КЛАСТЕРАХ СЕРЕБРА, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Лалетина С.С., Шор Е.А., Шор А.М., Наслузов В.А.

ФБГУН Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, 660036, Академгородок, д. 50, стр. 24, [shkulepo@rambler.ru](mailto:shkulepo@rambler.ru)

Для удаления NO из выбросов двигателей внутреннего сгорания, работающих в режиме повышенного содержания кислорода, перспективна реакция селективного каталитического восстановления NO, использующая в качестве восстановителей углеводороды самой топливной смеси. Такой реакционный процесс исключительно активен при использовании нанесенных на оксидную поверхность кластеров серебра Ag<sub>n</sub> (n < 10) [1]. В связи со значительной сложностью экспериментальной характеристики таких объектов, их ключевые структурные и энергетические характеристики часто определяются с помощью прецизионных квантово-химических расчетов. В частности, в настоящей работе изучена адсорбция NO и O<sub>2</sub>, на частицах Ag<sub>n</sub>, закрепленных на поверхности оксида алюминия, начальный шаг предполагаемых механизмов подобных реакций.

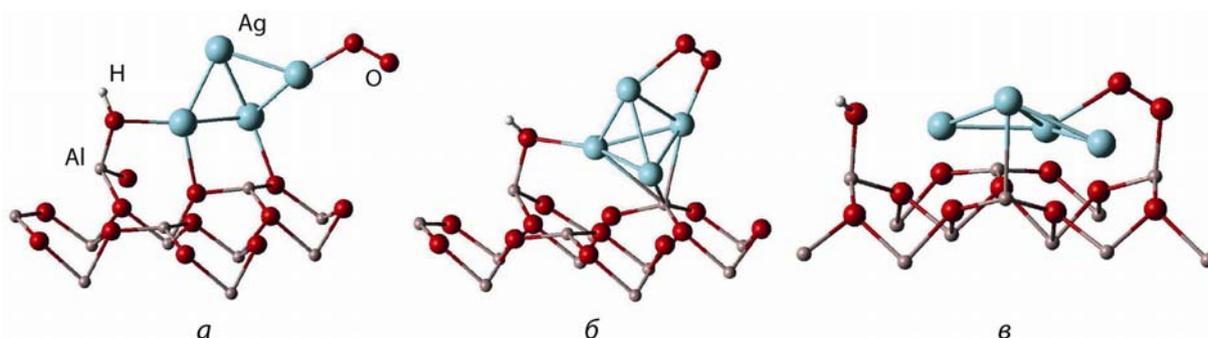
При моделировании предполагаемых активных центров катализатора нами были рассмотрены электрондефицитные кластеры Ag<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=1-4), закрепленные на частично гидроксильной поверхности α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) посредством замещения атомов водорода в группах μ<sub>3</sub>-OH (Рис. 1). Сильное взаимодействие с поверхностью способствует выживаемости таких частиц в реакционной среде и при термальной обработке [2].



**Рис. 1.** а) Модель частично гидроксильной поверхности α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) с группами μ<sub>1</sub>-OH и μ<sub>3</sub>-OH; б) активный центр с привитым к поверхности атомом серебра.

Расчеты проведены с помощью скалярно-релятивистской кластерной схемы ERE с внедрением активной области метода функционала плотности в “эластичную” решетку поверхности кристалла в пакете квантово-химических программ ParaGauss; а также в рамках псевдопотенциального периодического подхода с разложением базиса плоских волн при использовании программы Quantum-Espresso.

Расчеты показали, что энергии связи кластеров  $Ag_n^+$  при увеличении  $n$  также увеличиваются. Были рассмотрены три способа координации NO и  $O_2$ -групп: терминальная моно-координированная (on-top); мостиковая двух-координированная (bridge); периферийная двух-координированная (surf), когда молекула-адсорбат одновременно связана с металлическим кластером и атомами поверхности (Рис. 2).



**Рис. 2.** Способы адсорбции  $O_2$  на привитых кластерах  $Ag_4^+$ : а) терминальная моно-координированная (on-top), б) мостиковая двух-координированная (bridge), в) периферийная двух-координированная (surf).

Периферийные формы комплексов  $O_2$  и NO, (Рис. 2в), выделяются высокими энергиями адсорбции (достигают 200 кДж/Моль). Более высокие энергии наблюдаются при адсорбции на системы с нечетным числом электронов, в соответствии с результатом исследования небольших кластеров серебра на NBO-центрах поверхности  $SiO_2$  [3]. Энергии связи  $O_2$ , молекулярно адсорбированного на  $Ag_n$  кластерах всегда больше на кластерах с открытыми оболочками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект №45 программы фундаментальных исследований № 24). Расчеты проводились на многоядерных кластерах Сибирского Суперкомпьютерного Центра (г. Новосибирск).

## Литература

- [1] J.P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C.J. Hill, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 4805.
- [2] В.А. Наслузов, S.M. Parker, A. Genest, A.M. Шор, Е.А. Шор, Н. Рёш // Кин. и кат. отправлено в печать.
- [3] Shor A.M., Laletina S.S., Ivanova Shor E.A., Nasluzov V.A., Bukhtiyarov V.I., Rösch N. // Surf. Sci. 2014, 630, 265.

## СИНТЕЗ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ, СОЧЕТАЮЩИХ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Нежный П.А.<sup>1</sup>, Кудинова О.И.<sup>1</sup>, Гринев В.Г.<sup>1</sup>, Рывкина Н.Г.<sup>1</sup>, Чмутин И.А.<sup>2</sup>, Березкина Н.Г.<sup>3</sup>, Новокшонова Л.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,  
ул. Косыгина, д. 4, 119991, Москва, Россия, E-mail: [inov@chph.ras.ru](mailto:inov@chph.ras.ru)

<sup>2</sup>«Технопарк Слава», Научный проезд, д. 20/2, Москва

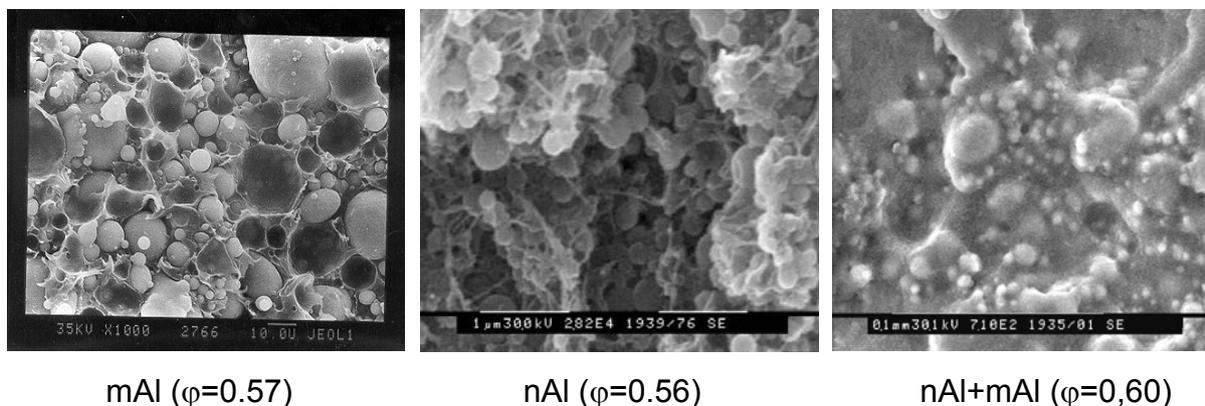
<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт энергетических проблем химической физики  
Российской академии наук, Ленинский пр., д. 38, к. 2

Методом полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*), включающим каталитическую активацию поверхности частиц наполнителя нанесенным соединением переходного металла и последующую полимеризацию этилена на активированной поверхности частиц наполнителя, синтезированы высоконаполненные композиционные материалы на основе СВМПЭ и теплопроводящего дисперсного наполнителя – металлического алюминия с барьерным диэлектрическим покрытием из  $Al_2O_3$  на поверхности частиц. В качестве нанесенного катализатора полимеризации этилена был применен хлорид ванадия в количестве  $10^{-6} - 10^{-5}$  моль V на  $1\text{ м}^2$  поверхности Al. Молекулярная масса синтезированного СВМПЭ составляла  $1,5 - 2,5 \cdot 10^6$ . Матричный сверхвысокомолекулярный полиэтилен образовывался в виде покрытия непосредственно на поверхности частиц алюминия. Содержание наполнителя в композите варьировали в пределах 10-70 об. %.

В качестве наполнителей использовали: 1) нанодисперсный алюминий со средним размером сферических частиц 80 нм с оксидным покрытием в количестве 7 масс. %, 2) микронный алюминий со средним размером сферических частиц 10 мкм с аналогичным оксидным покрытием, 3) смеси этих микронных и наноразмерных частиц, массовое соотношение между которыми варьировали в пределах 20:80 – 80:20.

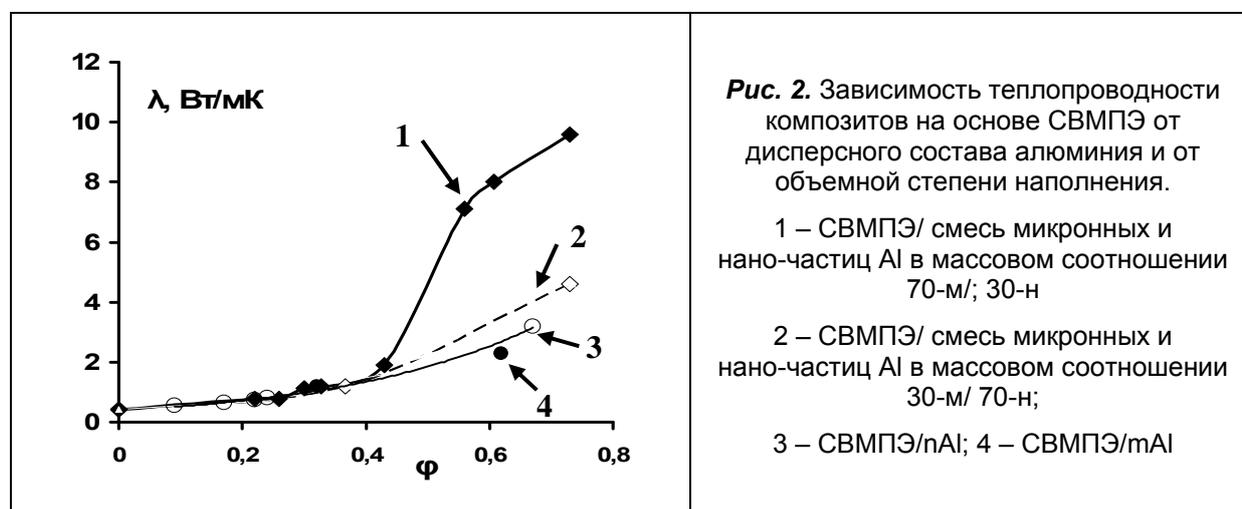
Методом горячего прессования были изготовлены образцы композитов для исследования их свойств. На рис. 1 представлены СЭМ фотографии поверхностей хрупких сколов прессованных образцов композитов на основе СВМПЭ и частиц Al различной дисперсности, показывающие равномерное

распределение наполнителя в полимерной матрице. Также видно, что применение в качестве наполнителей смесей микро- и наночастиц позволяет достигать меньшую пористость прессованных образцов композитов.

mAl ( $\varphi=0.57$ )nAl ( $\varphi=0.56$ )nAl+mAl ( $\varphi=0,60$ )

**Рис. 1.** СЭМ фотографии поверхности хрупкого скола прессованных образцов композитов СВМПЭ с микроными, нано-размерными частицами Al и их смесью при близких степенях наполнения.

Исследование теплопроводности синтезированных композитов показало, что при применении смешанного наполнителя состава 70 микро/30 нано и его содержании в композите 70 об. % коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ) достигает 10 Вт/мК, что значительно выше значений для композитов с только микро- и с только нано-частицами алюминия при той же степени наполнения (рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимость теплопроводности композитов на основе СВМПЭ от дисперсного состава алюминия и от объемной степени наполнения.

1 – СВМПЭ/ смесь микроных и нано-частиц Al в массовом соотношении 70-м/; 30-н

2 – СВМПЭ/ смесь микроных и нано-частиц Al в массовом соотношении 30-м/ 70-н;

3 – СВМПЭ/nAl; 4 – СВМПЭ/mAl

Все синтезированные нанокомпозиты являются хорошими диэлектриками при всех исследованных концентрациях наполнителя.

Исследование деформационно-прочностных свойств полученных композитов при сжатии показало, что все материалы обладают пластичностью даже при сверхвысоких ( $\varphi = 0,73$ ) наполнениях.

Работа выполнена при поддержке Гранта ОХНМ-02.

## ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОХРАНЫ ЗДОРОВЬЯ ЧЕЛОВЕКА

**Седанова А.В., Пьянова Л.Г., Лихолобов В.А., Бакланова О.Н.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИППУ СО РАН), Омск, ул. Нефтезаводская, 54,  
[medugli@ihcp.ru](mailto:medugli@ihcp.ru); [medugli@rambler.ru](mailto:medugli@rambler.ru)*

Функционализированные углеродные сорбенты – новые изделия медицинского назначения для охраны здоровья человека. Данные материалы разработаны в ИППУ СО РАН на основе фундаментальных исследований механизма и кинетики процессов термического разложения углеводородов на поверхности частиц глобулярного дисперсного углерода с образованием пироуглерода. Используемая технология матричного синтеза пористых углерод-углеродных материалов позволила получить сорбционные материалы с уникальными свойствами.

К настоящему времени по данной технологии получен широкий ассортимент носителей типа Сибунит не только в виде гранулированного материала, но и в виде элементов сложной формы: цилиндров, трубочек, колец, трех- и четырехлистников, микроблоков и блочных изделий сотовой структуры. Особенности текстуры, физико-механических свойств носителей типа Сибунита определили нишу его использования в катализе и адсорбции.

Дальнейшее расширение областей применения Сибунита показали, что данная технология может быть успешно использована для получения углеродных сорбентов медицинского назначения. Особый интерес представляли углеродный гемосорбент ВНИИТУ-1 и блочные изделия сотовой структуры. Сочетание высоких показателей по прочности, химической чистоте и инертности медицинского сорбента и уникальной технологии формовки для создания уникальных, регулируемых форм блочных изделий были рассмотрены в качестве основной идеи по созданию нового поколения формованных углеродных сорбентов медицинского назначения.

Разработанные технологии получения изделий медицинского назначения позволили получить препараты высокой химической чистоты, развитой мезопористой структуры, механической прочностью. Подобраны оптимальные

параметры синтеза, разработаны методики функционализации их поверхности, предложен комплекс методов исследования их физико-химических свойств. В докладе представлены основные результаты исследований по разработке функционализированных углеродных сорбентов для охраны здоровья человека.

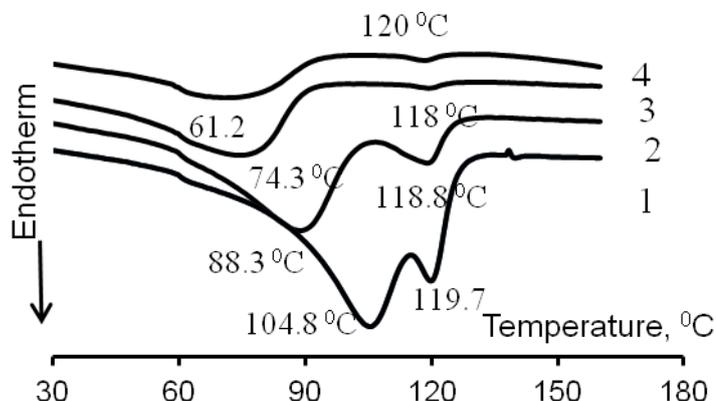
## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕН/ГЕКСЕН-1, ПОЛУЧЕННЫХ НА ГОМОГЕННЫХ И ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Самойленко А.А., Крашенинников В.Г.,  
Новокшонова Л.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
Москва, ул. Косыгина, 4, [star2004i341@rambler.ru](mailto:star2004i341@rambler.ru)

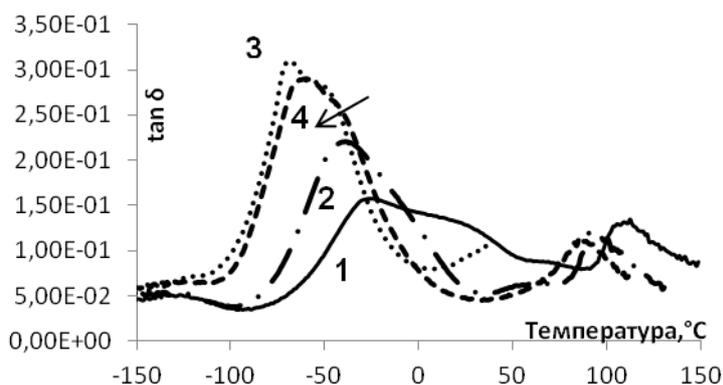
Цель работы заключалась в исследовании сополимеризации этилен/гексен-1 на гомогенных и иммобилизованных металлоценовых катализаторах на основе: *rac*-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**1**), *rac*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**2**), *rac*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-Ind)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub> (**3**). В иммобилизованных катализаторах в качестве носителя-активатора применяли монтмориллонит (ММТ, содержание воды ~10 мол. %), содержащий изобутилалюмоксаны, синтезированные на поверхности реакцией частичного гидролиза Al<sub>i</sub>-Bu<sub>3</sub> водой ММТ (ММТ-H<sub>2</sub>O/Al<sub>i</sub>-Bu<sub>3</sub>) [1,2]. Как и гомогенные системы, катализаторы ММТ-H<sub>2</sub>O/Al<sub>i</sub>-Bu<sub>3</sub>/**2**(**3**) проявляли высокую эффективность в сополимеризации этилена с гексеном-1, зависящую от природы металла (Zr, Hf), состава и структуры прекатализатора. Изучено влияние  $f=[C_6]/[C_2]$  в зоне реакции на состав СЭГ, рассчитаны константы относительной реакционной способности этилена ( $r_E$ ) и гексена-1 ( $r_H$ ). Показано, что при иммобилизации **2** и **3** на ММТ(H<sub>2</sub>O)/Al<sub>i</sub>-Bu<sub>3</sub> величина  $r_E$  увеличивается до 24,4 и 27,6 по сравнению с 16,2 для гомогенного **2**/MAO. Произведение  $r_E \times r_H$  как для гомогенных, так и для иммобилизованных катализаторов близки к 1, что говорит об образовании в их присутствии статистических сополимеров. Иммобилизация металлоценов на поверхности носителя приводит к уширению молекулярно-массового распределения полимерных продуктов и повышению молекулярной массы СЭГ. Показано, что на эндотермах плавления сополимеров, полученных на гомогенных катализаторах, например, **1**/MAO наблюдается два пика плавления (Рис. 1), что свидетельствует о наличии двух популяций ламелей в СЭГ с высокой композиционной однородностью. Это может быть связано с неравномерностью распределения сомономеров внутри макромолекул статистических СЭГ, наличием длинных метиленовых последовательностей, отвечающих за высокотемпературный пик ~120 °С. Кристалличность СЭГ зависит от их состава

и ММ. При одинаковых составах сополимеры, полученные на иммобилизованных катализаторах, характеризуются более высокой кристалличностью по сравнению с продуктами, синтезированными на гомогенных системах.



**Рис. 1.** Эндотермы плавления для СЭГ, синтезированных на 3/МАО (второй нагрев). Плотность разветвлений в СЭГ,  $\text{CH}_3/1000\text{C}$ : 1 – 14, 2 – 28, 3 – 34, 4 – 45

ДМА анализ СЭГ, полученных, например, на 1/МАО показал, что на интенсивность и положение релаксационных переходов  $\alpha$  и  $\beta$  влияет количество  $\text{C}_6$  в сополимере (рис. 2). По мере увеличения количества  $\text{CH}_3/1000\text{C}$ , увеличивается интенсивность  $\beta$ -перехода. Его положение и следовательно температура стеклования СЭГ сдвигается в область более низких температур от  $-30^\circ\text{C}$  (28/1000C) до  $-80^\circ\text{C}$  (67/1000C).



**Рис. 2.** Кривые ДМА СЭГ, Плотность разветвлений в СЭГ,  $\text{CH}_3/1000\text{C}$ : 1 – 28, 2 – 34, 3 – 45, 4 – 67

## Литература

- [1] Meshkova I.N., Ushakova T.M., Ladygina T.A., Kovaleva N.Yu., Novokshonova L.A. // Polymer Bull. 2000. V. 44. P. 461.
- [2] Ушакова Т.М., Лысова М.В., Кудинова О.И., Ладыгина Т.А., Киселева Е.В., Новокшонова Л.А., Любимцев А.Л., Дыбов А.В. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 725.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТУ СКОРОСТИ РОСТА

Сукулова В.В., Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
просп. Академика Лаврентьева, 5, [sukulova@catalysis.ru](mailto:sukulova@catalysis.ru)*

Водород, применяемый в производстве полимеров в качестве регулятора молекулярной массы, оказывает значительное влияние на кинетику полимеризации. В частности, введение водорода существенно снижает активность титанмагниевого катализатора (ТМК) в полимеризации этилена [1-3]. В литературе приведено значительное количество данных о влиянии водорода на активность и молекулярную массу получаемого полимера. Вместе с тем, практически отсутствуют данные о влиянии водорода на число активных центров ( $C_p$ ) и константы скорости роста цепи ( $k_p$ ).

В настоящей работе методом ингибирования полимеризации радиоактивной окисью углерода ( $^{14}\text{CO}$ ) получены данные о влиянии водорода на число активных центров и константы скорости роста при полимеризации этилена на ТМК различного состава. Найдено, что снижение активности при введении водорода в полимеризационную среду происходит, преимущественно, за счет снижения рассчитываемой величины  $k_p$ . Исследовано влияние концентрации мономера и температуры полимеризации на величины  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена в присутствии водорода. Найдено, что число активных центров увеличивается с ростом температуры полимеризации и давления мономера. Для исследованных ТМК определены величины эффективной энергии активации ( $E_{\text{eff}}$ ), энергии активации реакции роста ( $E_p$ ) и температурные коэффициенты изменения числа активных центров ( $E_{C_p}$ ). Показано, что водород не влияет на величину  $E_p$ , но значительно снижает величину  $E_{C_p}$ . Определены константы скорости реакции переноса цепи с водородом ( $k_{tr}^H$ ) при различной температуре полимеризации и из полученных данных рассчитаны величины энергий активации реакции переноса цепи с водородом ( $E_{tr}^H$ ). Эти величины близки для исследованных систем и составили около 11 ккал/моль.

На основании полученных данных предложена кинетическая схема трансформации активных центров в присутствии водорода при полимеризации этилена на ТМК. Схема включает адсорбцию диалкилалюминийгидрида, образующегося в результате реакции переноса цепи с водородом, с образованием «спящих» центров и объясняет низкие значения рассчитываемых величин  $k_p$  в присутствии водорода.

### Литература

- [1] V.A. Zakharov, N.B. Chumaevskii, G.D. Bukatov, Yu.I. Yermakov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1975, **2**, 329.
- [2] Yu.V. Kissin, R.I. Mink, T.E. Nowlin, *J. Polym. Science, Part A, Polym. Chem.*, 1999, **37**, 4255.
- [3] M.I. Nikolaeva, T.B. Mikenas, M.A. Matsko, L.G. Echevskaya, V.A. Zakharov, *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, **122**, 3092.

**НАНОРАЗМЕРНЫЙ НИКЕЛЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР  
ГИДРИРОВАНИЯ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА:  
РОЛЬ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ И ПРОТОНОДОНОРНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ В ИХ ФОРМИРОВАНИИ И ОПТИМИЗАЦИИ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

**Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К.**

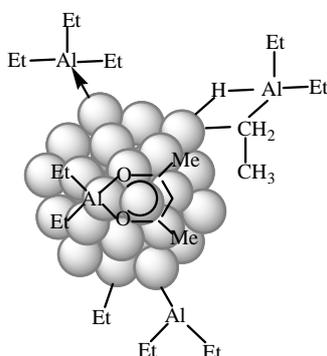
*Иркутский государственный университет, Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1  
E-mail: [ytitova60@gmail.com](mailto:ytitova60@gmail.com)*

Каталитические системы циглеровского типа интенсивно исследуются с 50-х гг. XX века [1]. Известно, что такие катализаторы исключительно чувствительны к протонодонорным соединениям, неизбежно присутствующим в реактивах, которые используются в каталитических процессах. Это, в первую очередь вода, гидроперекиси, а также кислород и т. д. [2]. Поэтому неудивительно, что такие характеристики катализаторов как TOF и TON в работах разных авторов значительно отличаются [3]. Однако, несмотря на длительный период исследования систем такого типа, включая никелевые, которые нашли промышленное применение, в частности, в процессах гидрирования полимеров, многие аспекты их формирования и стабилизации в форме наночастиц, требует дальнейших фундаментальных исследований.

Целью настоящей работы явилось определение количественных характеристик (TOF, TON) различных никельсодержащих каталитических систем, функций алюминийорганических и протонодонорных соединений при формировании наночастиц и их функционировании в процессах гидрирования непредельных углеводородов на примере стирола, а также уточнение модели строения наночастиц никеля.

Установлено, что при работе в анаэробных и безводных условиях катализатор гидрирования алкенов в системе  $Ni(acac)_2 - AlEt_3$  не формируется. Присутствие воды в никелевом прекурсор и/или введение иных протонодонорных соединений, а также оснований Льюиса приводит к появлению каталитической активности. Количество воды определяет TOF, TON никелевых катализаторов в гидрировании алкенов и их зависимость от соотношения Al/Ni. Оптимальные количества протонодонорных веществ обеспечивают высокие показатели TOF и TON. Методом электронной микроскопии показано, что в случае безводного  $Ni(acac)_2$  после введения

триэтилалюминия система остается гомогенной. Наличие кристаллизационной воды или введение активаторов приводит к формированию нанокластеров никеля. Размер кластеров никеля зависит от содержания воды в никелевом прекурсор. Средний диаметр частиц возрастает от 1.2 нм (прекурсор –  $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) до 2.4 нм (прекурсор –  $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$ ). Показано, что алюминийорганические соединения выполняют функции восстановителя  $\text{Ni}(\text{II}) \rightarrow \text{Ni}(0)$ , стабилизатора и ингибитора. Причем последние две функции алюминийорганических соединений тесно связаны. Уточнена модель наночастиц никеля, позволяющая объяснить активирующую функцию протонодонорных соединений при формировании катализаторов гидрирования:



В качестве стабилизаторов наночастиц выступают  $\text{AlEt}_2(\text{acac})$  и  $\text{AlEt}_3$ . Отсутствие ингибирующего действия  $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$  на каталитические свойства никелевых катализаторов свидетельствует о том, что алкоксипроизводные алюминия или не способны к взаимодействию с  $\text{Ni}(0)$  по рассмотренным выше механизмам, или они менее прочно связаны с поверхностными атомами никеля. Перевод триэтилалюминия и продуктов его превращения в алкокси- или гидроксипроизводные алюминия в результате реакции с протонодонорными соединениями является причиной активирующего действия воды, спиртов и других протонодонорных соединений, в частности, ацетилацетона (в енольной форме).

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания № 2014/51 Минобрнауки России (код проекта: 627).

## Литература

- [1] К. Шмидт, Катализ комплексами металлов первого переходного ряда реакций гидрирования и димеризации, ИГУ, Иркутск, 1986.
- [2] L.B. Belykh, Y.Y. Titova, A.V. Rokhin, F.K. Shmidt, *Russ. J. Appl. Chem.* 2010, **83**, 1911.
- [3] I.K. Hamdemir, S. Özkar, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013, **378**, 333.

## ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА Pd-ZSM-23 КАТАЛИЗАТОРАХ. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИСХОДНОГО ЦЕОЛИТА

Уваркина Д.Д., Климов О.В., Пирютко Л.В., Будуква С.В.,  
Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Дик П.П., Казаков М.О.,  
Надеина К.А., Назимов Д.А., Перейма В.Ю.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090,  
пр-т Аккад. Лаврентьева, 5, [dina8908@gmail.com](mailto:dina8908@gmail.com)*

Территория России расположена в зонах от умеренно-континентального до арктического климата, поэтому весьма актуальным является производство зимних марок дизельного топлива (ЗДТ). Наиболее рациональным процессом получения ЗДТ является процесс гидроизомеризации (ГИ). Данный процесс позволяет получать дизельное топливо с улучшенными низкотемпературными свойствами при минимальных потерях по фракционному составу и цетановому индексу. На российских промышленных установках ГИ используются исключительно импортные платиносодержащие катализаторы. В связи с этим, актуальной является разработка отечественных катализаторов ГИ. Одним из перспективных вариантов является палладий содержащий катализатор на носителе из цеолита ZSM-23. Для катализаторов ГИ наиболее важным параметром является кислотность, которая может регулироваться либо изменением отношения Si/Al в цеолите на стадии синтеза, либо введением модифицирующих добавок.

Целью данной работы было определить влияние силикатного модуля исходного цеолита на активность Pd-ZSM-23/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в гидроизомеризации гидроочищенной дизельной фракции.

В ходе работы была приготовлена серия образцов, содержащих 0,6 мас. % Pd. Носители готовили из порошка цеолита ZSM-23 (с Si/Al = 30, 50 и 60) путем его формования со связующим гидроксидом алюминия из расчета на конечное содержание 30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 70 % ZSM-23 после прокалки. Палладий наносили из раствора нитрата палладия (II) и гидроксида аммония пропиткой по влагоемкости носителя. Катализатор сушили после пропитки при 120 °С, далее прокачивали в муфеле при 550 °С.

Исследование носителей и катализаторов проводили методами ПЭМВР, низкотемпературной адсорбции азота, ИК спектроскопии адсорбированного СО.

Также проводилось исследование порошков цеолита для подтверждения структуры МТТ методами СЭМ и РФА. Встраиваемость алюминия в решетку определяли из результатов исследования методом  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. По данным ПЭМВР, ЭСДО и ИК спектроскопии адсорбированного СО, состояние палладия в катализаторах практически не зависит от модуля исходного цеолита.

Катализаторы были протестированы в ГИ ДТ (10 ppm S, 0,832 г/см<sup>3</sup>, цетановый индекс – 54, температура застывания = –13 °С) при расходе сырья 4 ч<sup>-1</sup>, 3,5 МПа, отношении Н<sub>2</sub>/сырьё 500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> и различных температурах.

Результаты СЭМ показали, что получаемые цеолиты соответствуют структурному типу МТТ, также это подтверждается данными РФА. Из данных  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR было получено, что для цеолита с модулем 50 наблюдается только тетраэдрический алюминий. Небольшие примеси октаэдрического алюминия (не более 5 вес. %) наблюдаются для образца с модулем 30. По данным СЭМ преобладают вытянутые призматические кристаллы 0,1-0,5 мкм, агрегированные в вытянутые тела (в форме капсулы) длиной 5-10 мкм. Агломераты для образца с модулем 50 более однородны по размерам.

Методом ИК спектроскопии адсорбированного СО было показано, что по мере увеличения модуля исходного цеолита происходит снижение кислотности. По данным адсорбции азота, величина удельной поверхности и объёма микропор увеличиваются по мере увеличения значения модуля.

В ходе выполнения каталитических испытаний образцов катализаторов было получено, что наибольшей активностью и селективностью в работе обладает образец с модулем исходного цеолита равным 50. Данный образец при температуре ГИ 330 °С позволяет получать ДТ с температурой застывания –40 °С при минимальных потерях в значении цетанового индекса. Получаемое ДТ по фракционному составу полностью удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 55475-2013 для зимнего дизельного топлива.

Исходя из близкого состояния палладия во всех изученных катализаторах, близких значений размеров кристаллов цеолита, можно сделать вывод, что их каталитические свойства преимущественно определяются кислотными и текстурными характеристиками исходного цеолита. Оптимальным компонентом для приготовления Pd-ZSM-23/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов ГИ ДТ является цеолит с силикатным модулем 50.



**ПРЕЗЕНТАЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ  
СПОНСОРОВ**



## ОТЕЧЕСТВЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ»

Гурьевских С.Ю.

ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»,  
[Gurevskikh.SYu@omsk.gazprom-neft.ru](mailto:Gurevskikh.SYu@omsk.gazprom-neft.ru)

На сегодняшний день ОАО «Газпром нефть» является единственной компанией в СНГ, которая производит катализатор крекинга по собственной уникальной технологии и использует на 3-х установках крекинга, суммарной мощностью 6 млн. тонн/год. Технология производства катализаторов крекинга ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ» разработана в тесном сотрудничестве с Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН, в результате, которого происходит разработка новых марок катализатора, внедрение их в производство, а также научно-техническое сопровождение при эксплуатации катализатора на установках.

В связи с ужесточением требований к качеству моторных топлив на катализаторном производстве ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ» в 2010-2013 гг. реализована технология производства биеоолитных катализаторов крекинга, обладающих свойствами повышения октановых характеристик бензина крекинга и увеличения содержания олефинов в ППФ и ББФ:

- в 2010 г. технология биеоолитных катализаторов на основе ультрастабильного цеолита НРЗЭУ;
- в 2013 г. технология биеоолитных катализаторов на основе ультрастабильного цеолита НРЗЭУ с пониженным содержанием РЗЭ.

Технология биеоолитных каталитических систем основана на применении цеолитов двух типов: Y и ZSM-5. Данная технология позволяет при постоянном составе каталитической системы увеличить октановые характеристики бензина крекинга, при сохранении его отбора, и содержание олефинов в газовых продуктах. Сравнительные испытания по микроактивности (МАТ) подтверждают эффективность данной технологии.

Опыт эксплуатации биеоолитных катализаторов крекинга в 2011-2014 г. на собственных установках ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ» подтвердил эффективность технологии снижения содержания РЗЭ в биеоолитном катализаторе: на с.200 комплекса глубокой переработки нефти КТ-1/1

наблюдалось увеличении октановых характеристик бензиновой фракции ИОЧ до 92,4, МОЧ до 81,8, при отборе бензина до 55 % масс.; на установке 43-103 наблюдалось увеличении октановых характеристик бензиновой фракции ИОЧ до 91,8 МОЧ до 80,8; при отборе бензина до 50 % масс.

В 2013 г. проведена независимая оценка катализатора ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ» на пилотной установке FCC в Научно-Исследовательском Институте Технологий (CPERI) г. Салоники Греция. В результате испытаний катализатор ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ» показал более высокий выход бензина, что при сравнении с показателями конкурентного катализатора, подтвердило на международном уровне, перспективность отечественной технологии биеоолитных катализаторов.

С апреля 2014 г. биеоолитный катализатор марки М используется на установке Г-43-107 ОАО «Газпромнефть-МНПЗ». На май 2015 г. степень обмена каталитической системы составила более 55 %. По анализу МАТ при данной степени обмена наблюдается увеличение отбора бензиновой фракции на 2-2,5 % масс., по сравнению с результатами анализа ранее используемого конкурентного катализатора. Тенденция увеличения отбора бензина подтверждается также и по данным материального баланса установки. При дальнейшем увеличении степени замены прогнозируется повышение отбора бензиновой фракции на установке до 55,0 % масс.

Технология производства катализаторов крекинга ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ» продолжает развиваться – в настоящее время реализуется программа повышения эффективности катализаторного производства ОНПЗ, реализация которой намечена на 1-2 квартал 2016 года. Целью данной программы является модернизация блока производства ультрастабильного цеолита Y, которая позволит осуществить выпуск новой марки катализатора «Авангард», обеспечивающей существенное повышение октановых характеристик бензиновой фракции при сохранении ее максимального отбора. Также в рамках программы планируется пуск в эксплуатацию первой в РФ, пилотной установки каталитического крекинга FCC, которая позволит значительно увеличить спектр предоставляемых сервисных услуг, организовать испытания новых марок катализатора крекинга.

## О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ФОНДА ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ: РАЗВИТИЕ КАДРОВОГО ПОТЕНЦИАЛА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ИНФРАСТРУКТУРЫ

Стрелецкий А.В.

*Фонд инфраструктурных и образовательных программ, Москва, проспект 60-летия Октября, 10А, [alexey.streletskiy@rusnano.com](mailto:alexey.streletskiy@rusnano.com)*

Фонд инфраструктурных и образовательных программ создан на основании Федерального закона «О реорганизации Российской корпорации нанотехнологий». Деятельность Фонда направлена на поддержку и развитие всех российских предприятий nanoиндустрии, в том числе и не являющихся проектными компаниями РОСНАНО. Основной целью деятельности Фонда является содействие развитию инфраструктуры в сфере нанотехнологии, включая реализацию уже начатых РОСНАНО образовательных и инфраструктурных программ.

Для достижения указанной цели по части развития современного кадрового потенциала nanoиндустрии Фонд осуществляет создание комплекса образовательных программ дополнительного образования, что выражается в финансировании разработки образовательных программ профессиональной переподготовки и программ повышения квалификации.

В рамках содействия развитию технологической инфраструктуры под непосредственным участием Фонда реализуются целый ряд инфраструктурных проектов, направленных на создание и развитие нанотехнологических центров, технологических инжиниринговых компаний, центров коммерциализации технологий.

### Литература

- [1] Фонд создан на основании Федерального закона от 27.07.2010 № 211-ФЗ «О реорганизации Российской корпорации нанотехнологий»
- [2] Стратегия деятельности Фонда инфраструктурных и образовательных программ до 2020 года (доступ к тексту 15.05.2015 [http://www.rusnano.com/upload/images/documents/Стратегия\\_ФИОП\\_до\\_2020.pdf](http://www.rusnano.com/upload/images/documents/Стратегия_ФИОП_до_2020.pdf)).



# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**



## СТРУКТУРА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МАССИВНОГО MoS<sub>2</sub> И ИХ АКТИВНОСТЬ В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ДИБЕНЗОТИОФЕНА

Акимов А.С., Морозов М.А., Федущак Т.А.

*Институт химии нефти СО РАН, Томск, пр. Академический, 4,  
[zerobox70@mail.ru](mailto:zerobox70@mail.ru)*

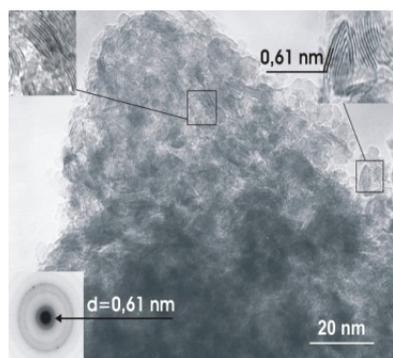
Ранее, в процессе конструирования массивных 1-, 2-х, 3-х, 4-х компонентных сульфидных катализаторов гидроочистки, нами были разработаны подходы, основанные на прямом твердофазном сочетании каталитических компонентов. Катализаторы готовили из молибденита (MoS<sub>2</sub>, как размерного прекурсора активного компонента), порошков 3d-металлов (как промоторов), электровзрывного псевдобемита, наноалмазов, углеродных трубок и нановолокон (как структурообразователей и связующих). Так была показана возможность получения катализаторов гидропроцессов высокого уровня активности, легко и просто – в одну стадию и без использования водных растворов или органических растворителей [1]. Значимую активность в модельных реакциях гидрогенолиза показали катализаторы, полученные методом монослоевого диспергирования (эксфолиации). В твердофазных условиях, ни интеркаляция, ни эксфолиация, прежде не наблюдались.

В настоящем исследовании твердофазным способом в одну стадию были синтезированы монокомпонентные катализаторы на основе крупнодисперсного MoS<sub>2</sub> и микродобавок полярных жидкостей (вода, метанол в количествах 100 и 200 мкл) в условиях механоактивации (МА; для 100 мкл метанола время МА – 1,5; 3; 5; 8; 12; 16 часов; для 200 мкл метанола 5; 8; 12 и 16 часов; для 100 мкл воды – 8 часов).

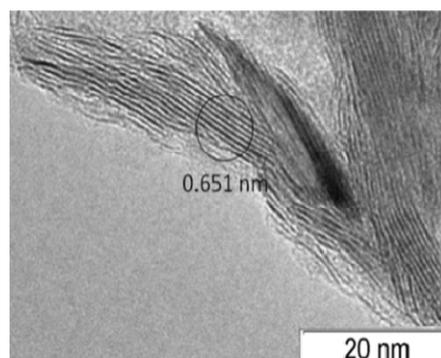
Целью данной работы являлось изучение закономерностей протекания модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ) в присутствии однокомпонентных массивных сульфидных каталитических систем.

Наибольшую активность в модельной реакции гидрогенолиза проявил катализатор состава MoS<sub>2</sub>+100 мкл CH<sub>3</sub>OH; содержание остаточной серы снизилось от 500 ppm до 2 ppm. Как следует из ПЭМ-снимков, приведенных на рис. 1 и рис. 2, после механообработки (8 часов), оба образца сильно измельчены, кристаллиты агрегированы. При этом, в нанокристаллитных

пачках собственно дисульфида молибдена (рис. 1) расстояния между гранями остаются близкими к 0,615 нм. На снимке образца  $\text{MoS}_2$ , механодиспергирование для которого осуществлялось в присутствии 100 мкл  $\text{CH}_3\text{OH}$  (рис. 2), отражены кристаллографические сдвиги и вращение слоев, дополнительное образование дефектов, расщепление нанокристаллитов на отдельные слои. Иными словами, в исследованных условиях, в присутствии микроколичеств метанола, происходит интеркаляция с частичной эксфолиацией.



**Рис. 1.** ПЭМ-снимок для  $\text{MoS}_2$  после МА (8 час)



**Рис. 2.** Снимок системы  $\text{MoS}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$  (8 час)

В работе обсуждаются результаты РФЭС, рентгенофазового анализа, синхронного термического анализа с масс-спектрометрией, для катализаторов «до» и «после» их участия в модельной реакции.

Таким образом, впервые предложен простой и оригинальный способ получения монокатализаторов на основе крупнодисперсного дисульфида молибдена и микродобавок метанола. Доказано увеличение межплоскостных расстояний в нанокристаллитах (вследствие частичной эксфолиации), внутреннее пространство которых может выполнять роль реакционных центров. Катализаторы обладают высоким уровнем активности, обеспечивают ультранизкий уровень остаточной серы в модельной реакции гидрогенолиза ДБТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект № 24, 44).

## Литература

- [1] Т.А. Федущак, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, А.С. Акимов, Н.Н. Щеголева, Т.В. Петренко, С.П. Журавков, А.В. Восмериков. Химия в интересах устойчивого развития. – 2013, №6. С.683-685.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ХРОМА И КАЛИЯ

**Бекмухамедов Г.Э., Егорова С.Р., Ламберов А.А., Борецкий К.С.,  
Шамсувалеев Б.И., Курбангалеева А.З., Томада Й.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет*

Алюмохромовые катализаторы дегидрирования находят широкое применение в крупнотоннажных процессах дегидрирования C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-парафинов до соответствующих олефинов и диенов. В условиях дегидрирования на кислотных центрах катализатора протекают побочные процессы крекинга углеводородов и образования углеводородных отложений.

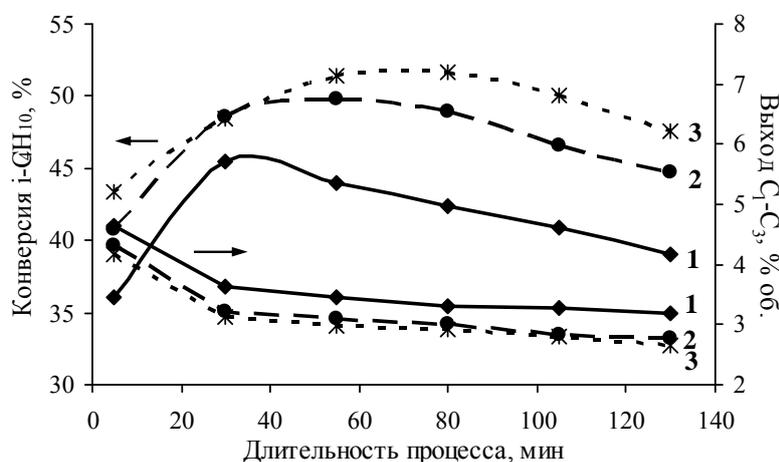
В работе изучено влияние содержания хрома и калия на поверхностную кислотность алюмохромовых катализаторов, а также их активность в реакции дегидрирования изобутана. Концентрацию и распределение кислотных центров по силе в катализаторах Кат-1, Кат-2 и Кат-3 (табл. 1) определяли методом температурно-программированной десорбции аммиака.

Таблица 1 – Химический состав и концентрация сильных кислотных центров катализаторов

Образец	C(Cr), % масс.	C(K), % масс	N <sub>к.ц.</sub> <sup>&gt;150*</sup> , мкмоль/г
Кат-1	4,5	0,6	12,7
Кат-2	6,5	0,8	9,7
Кат-3	8,5	1,1	8,4

Примечание: \*N<sub>к.ц.</sub><sup>>150</sup> – количество кислотных центров с энергией десорбции аммиака >150 кДж/моль

Установлено, что при переходе от образца Кат-1 к Кат-2 и Кат-3 снижается активность в реакциях крекинга углеводородов, а также возрастает их устойчивость к обратимой дезактивации (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость конверсии изобутана и выхода C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-углеводородов от длительности дегидрирования изобутана на катализаторах Кат-1 (1), Кат-2 (2), Кат-3 (3)

Причиной более устойчивой работы катализаторов Кат-2 и Кат-3 является уменьшение количества накопленного углерода (с 0,61 до 0,48-0,50 % масс), экранирующего активные центры дегидрирования. Причиной снижения активности образцов Кат-2 и Кат-3 в побочных процессах является уменьшение концентрации сильных кислотных центров, имеющих энергию активации десорбции аммиака более 150 кДж/моль, вследствие увеличения степени покрытия алюмооксидного носителя соединениями хрома и калия.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ <sup>13</sup>СН<sub>4</sub> И С<sub>5</sub>Н<sub>12</sub>

Голинский Д.В.<sup>1</sup>, Останина Н.В.<sup>1,2</sup>, Удрас И.Е.<sup>1</sup>, Кроль О.В.<sup>1</sup>,  
Пашков В.В.<sup>1</sup>, Белый А.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов,  
Омск, ул. Нефтезаводская, 54

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет,  
Омск, просп. Мира, 11. E-mail: [goldim@ihcp.oscsbras.ru](mailto:goldim@ihcp.oscsbras.ru)

Основным компонентом природного газа является метан, который в настоящее время рассматривается в качестве потенциального источника для химической промышленности. Главной проблемой, возникающей при разработке процессов превращения метана, является проблема его активации по причине высокой стабильности молекулы метана. Сильные тетраэдрические С–Н связи с энергией диссоциации 435,8 кДж/моль и отсутствие функциональных групп затрудняют его химическое взаимодействие. Из-за высокой стабильности молекулы долгое время считалось, что эффективное превращение метана возможно только при температурах более 1000 °С.

В работе изучено влияние условий предварительной обработки катализатора 1 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на его адсорбционные свойства по отношению к метану. Установлена каталитическая активность адсорбированных форм метана в реакции совместного превращения с н-пентаном.

Исследование адсорбционных свойств проводилось в диапазоне температур 20-550 °С, соотношении СН<sub>4</sub>/Pt = 10/1 моль/моль в реакторе идеального смешения. При T = 550 °С в реакционную среду к метану подавался н-пентан из соотношения С<sub>5</sub>Н<sub>12</sub>/СН<sub>4</sub> = 4/1 моль/моль.

Результаты исследования адсорбции метана на алюмоплатиновом катализаторе с различными условиями предварительной обработки показывают, что максимальное значение адсорбции при T = 550 °С 1,3 моль/моль Pt наблюдается для образца с преадсорбированным кислородом, при этом в реакционной среде образуется СО (0,6 моль/моль Pt), а не окисленный метан в результате глубокого дегидрирования на платиновых центрах превращается в углерод. Сравнение адсорбционных данных при T = 550 °С для образцов с «чистой» поверхностью (в отсутствии

преадсорбированных молекул  $O_2$  и  $H_2$ ) и преадсорбированным водородом показывает, что величина адсорбции для катализатора Pt-H/ $Al_2O_3$  составляет 1,1 моль/моль Pt, против 0,8 моль/моль Pt для образца Pt/ $Al_2O_3$ .

Данные по расчету стехиометрии образующихся углеводородных фрагментов  $CH_x$  из адсорбированного метана показывают, что в диапазоне температур 500-550 °С метан, адсорбированный на платине с преадсорбированным водородом, в незначительно, но большей степени подвергается дегидрированию, чем метан, адсорбированный на «чистой» поверхности катализатора.

При температуре 550 °С, в реакционную среду подавался н-пентан. Полученные результаты показывают, что в случае адсорбции метана на поверхности катализатора с преадсорбированным водородом (Pt-H/ $Al_2O_3$ ) конверсия н-пентана равна 90,6 %. При этом содержание ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы) составляет 3,2 моль/моль Pt. Для катализатора Pt<sup>σ</sup>/ $Al_2O_3$  с адсорбированным метаном ( $^{13}CH_4$ ) степень превращения н-пентана составляет 85,0 %. Однако содержание аренов увеличивается по сравнению с предыдущим случаем в 1,4 раза и составляет 4,5 моль/моль Pt. Исследование полученных ароматических углеводородов на изотопном масс-спектрометре показало, что молекулы бензола содержат 0,036 моль, а толуола 0,014 моль углерода  $^{13}C$ . Таким образом, из образованного 3,1 моль/моль Pt бензола, 0,2 моль/моль Pt его молекул получено с участием метана  $^{13}C$ , а из полученного толуола (1,3 моль/моль Pt) 0,1 моль/моль Pt содержат  $^{13}C$  из метана ( $^{13}CH_4$ ). Остальные 2,9 моль/моль Pt бензола и 1,2 моль/моль Pt толуола, по-видимому, получают при взаимодействии н-пентана с образующимися продуктами крекинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранда РФФИ 13-03-01068.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА-1 НА НАНЕСЕННЫХ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Николаева М.И., Сергеев С.А., Захаров В.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, [Echev@catalysis.ru](mailto:Echev@catalysis.ru)*

Полимеризация высших альфа-олефинов (гексена-1, октена-1) на нанесенных титанмагниевого катализаторах (ТМК) вызывает большой научный и практический интерес. В данной работе представлены новые данные по влиянию состава сокатализатора и условий полимеризации гексена-1 (концентрации мономера, температуры, времени и присутствия водорода) на высокостереоспецифичном и высокоактивном титанмагниевого катализаторе (ТМК) состава  $\text{TiCl}_4/\text{D}_1/\text{MgCl}_2\text{-AOC}/\text{D}_2$  ( $\text{D}_1$ -дибутилфталат,  $\text{D}_2$ -пропилтриметоксисилан) на активность и ММР полигексена (ПГ). Установлено, что состав сокатализатора позволяет в широких пределах регулировать параметры ММР ПГ: в присутствии триизобутилалюминия получается высокомолекулярный полигексен с узким ММР. Использование триэтилалюминия (ТЭА) в качестве сокатализатора приводит к резкому снижению ММ и уширению ММР полигексена.

Введение водорода приводит к снижению ММ ПГ и резкому росту активности ТМК (в 5-8 раз). Этот эффект, вероятно, связан с высоким содержанием «спящих» центров при полимеризации гексена-1 без водорода и их последующей регенерацией в результате реакции переноса цепи с водородом, подобно полимеризации пропилена.

Определены порядки реакций переноса цепи по водороду и ТЭА, а также константы скоростей этих реакций при полимеризации гексена-1 на ТМК. Полученные результаты сопоставлены с данными для полимеризации этилена и пропилена.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ДЛЯ ВЫПУСКА НОВЫХ МАРОК ПОЛИСТИРОЛА ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ишкинина О.И., Кирюхин А.М., Алябьев А.С.

ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез»,  
Салават, ул. Молодогвардейцев, 30. E-mail: [28kam@snos.ru](mailto:28kam@snos.ru)

Высокий уровень потребности в полистирольных пластиках объясняется широкой сферой их использования в производстве товаров бытового назначения, строительстве, светотехнике, медицинской технике, рекламе [1]. В связи с этим одной из актуальных задач производителей полистирола является улучшение качества продукции, с целью обеспечения конкурентоспособности и востребованности на рынке. Крупнейшими потребителями полистирола общего назначения являются производители кровельных, гидроизоляционных и теплоизоляционных материалов из экструзионного пенополистирола. На производстве ОАО «Газпром нефтехим Салават» в последнее время выпускался полистирол общего назначения – ПСМ-115Н. Учитывая требования потенциальных потребителей в период с октября 2013 г. по декабрь 2014 г. на установке УПП было проведено несколько опытно-промышленных пробегов (ОПП) для наработки продукта, удовлетворяющего современному оборудованию переработчиков. Основной целью ОПП являлось получение ПСМ без добавления вазелинового масла, отбеливателя, регуляторов роста цепи с требуемыми показателями ММР ( $M_n$  – 60-70 тыс.,  $M_w$  – 300 тыс.,  $M_z$  – 600 тыс.). Результаты анализов показали, что наработанные партии ПСМ-Э обладают повышенными физико-механическими характеристиками (прочность при разрыве составляла не менее 390 кгс/см<sup>2</sup> и температура размягчения по Вика не ниже 98 °С). На основании проведенных ОПП было разработано СТО на полистирол общего назначения ПСМ-Э. Для дальнейшего улучшения потребительских свойств (снижения остаточного мономера и др.) начаты работы по возможному использованию в технологическом процессе полифункциональных пероксидов.

### Литература

- [1] Е.И. Егорова, В.Б. Коптенармусов. *Основы технологии полистирольных пластиков*. СПб.: Химиздат, 2005, 272 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ НА СМЕСЕВЫХ СУЛЬФАТНО-ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ

Казанцев К.В.<sup>1</sup>, Смоликов М.Д.<sup>1,2</sup>, Бикметова Л.И.<sup>1</sup>, Белый А.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
Омск, ул. Нефтезаводская, 54, [xelvete@mail.ru](mailto:xelvete@mail.ru)

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, Омск

Изомеризация алканов является одним из процессов нефтепереработки, позволяющих получать высокооктановые компоненты бензинов, не содержащие ароматических углеводородов. Наиболее эффективными катализаторами в настоящее время являются сульфатно-циркониевые катализаторы, позволяющие проводить процесс при более низких температурах, чем традиционные катализаторы на основе цеолитов и оксида алюминия.

В работе были исследованы катализаторы, содержащие платину, нанесенную из различных предшественников. Показано, что с увеличением электроотрицательности галоида увеличивается количество ионной платины и ее заряд, а также каталитическая активность.

Изучение адсорбции водорода на катализаторах при различных температурах показало, что на поверхности катализаторов образуется две формы адсорбированного водорода, различающиеся по прочности связи с поверхностью, причем существует корреляция между стехиометрией адсорбции водорода и электронным состоянием платины в катализаторах.

Изучено влияние соотношения водород/сырье и объемной скорости подачи сырья на скорость снижения активности катализаторов с различным состоянием платины. Показано, что платина в окисленном состоянии способствует сохранению активности на постоянном уровне в более широких пределах варьирования объемной скорости подачи сырья и при низком содержании водорода в парогазовой смеси реагентов.

Показано увеличение стабильности при температуре 140 °С при снижении размера фракций исходных компонентов, используемых для приготовления смесевых катализаторов. Предположительно, изомеризация на сульфатно-циркониевых катализаторах протекает по двум различным механизмам в зависимости от температуры реакции. Предполагается, что роль состояния

платины в сульфатно-циркониевых системах в катализе реакции изомеризации алканов может быть объяснена участием электронодефицитной платины в гидридном переносе. Первой стадией является диссоциативная адсорбция водорода с образованием гидрид-иона на электронодефицитной Pt с последующим переносом и взаимодействием гидрид-иона с интермедиатами – карбкатионами изомерного строения, образующимися на льюисовских кислотных центрах. Участие образующегося при гетеролитической диссоциативной адсорбции водорода протона, по-видимому, заключается в регенерации кислотных центров и поддержании активности катализатора на постоянном уровне.

## РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ С<sub>7</sub> И НА ЕЕ ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИИ СОВМЕСТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ С<sub>5</sub>-С<sub>7</sub>

Кириянов Д.И.<sup>1</sup>, Смоликов М.Д.<sup>1,2</sup>, Белопухов Е.А.<sup>1</sup>,  
Шкуренок В.А.<sup>1</sup>, Белый А.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54*

<sup>2</sup>*Омский государственный технический университет, Омск, пр. Мира, 11*

Обеспечение производства автобензинов класса 5 с 1 января 2016 года – одна из ключевых задач российских НПЗ на современном этапе. Согласно Техническому регламенту Таможенного союза автобензины класса 5 должны иметь ограниченное содержание ароматических углеводородов – не более 35 % об., в том числе бензола – не более 1 % об. [1]. С другой стороны существует тенденция увеличения доли автобензинов АИ-95 и АИ-98, которая на текущий момент составляет 22-23 % от общего бензинового фонда [2], а в 2020 году должна достигнуть 50-80 % [3]. Таким образом, существует необходимость увеличения жесткости процесса риформинга при ограничении содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола.

Следует подчеркнуть, что для увеличения глубины переработки нефти только половина НПЗ России использует процесс каталитического крекинга, который позволяет дополнительно вырабатывать высокооктановые неароматические компоненты автобензина – алкилат и МТБЭ и решать проблему ограничения содержания ароматических углеводородов. Другая половина НПЗ должна производить автобензины исключительно на основе переработки бензиновых фракций, как первичных, так и вторичного происхождения. В этом случае, основными компонентами автобензина являются риформат (65-75 %) и изомеризат (25-35 %), что значительно усложняет или делает невозможным выполнение требований по ароматическим углеводородам, в том числе бензолу.

Одним из путей решения данной проблемы является выделение из сырья процесса риформинга С<sub>7</sub>-фракции и ее облагораживание в направлении изомеризации [4], при этом октановое число продукта соизмеримо с процессом риформинга и составляет 84-85 ИМ, но отсутствует толуол. Недостатком

данной технологии является невысокое октановое число продукта и отсутствие выделения водорода.

В настоящей работе предлагается новая технология переработки фракции  $C_7$ , которая в сравнении с вышеизложенной технологией обеспечивает увеличение октанового числа продукта на 10-16 пунктов и выработку водорода в количестве 2-3 % мас. на сырье, при этом выход целевых продуктов близкий и составляет 90-95 % мас. На основе предлагаемой технологии возможен вариант совместной переработки бензиновой фракции  $C_5-C_7$ , что позволяет значительно снизить капитальные и эксплуатационные затраты при переработке широкой бензиновой фракции н.к.–180 °С.

В таблице представлены основные сравнительные показатели различных вариантов переработки  $C_7$ -фракции.

Показатели	НПП «Нефтехим»	ИППУ СО РАН	
		Вариант 1	Вариант 2
ИОЧ	84-85	95-101	85-90
Выход $C_{5+}$ , % мас.	92-93	88-92	93-95
Выход $H_2$ , % мас.	0	2-3	1,0-1,5
Толуол, % мас.	0	30-50	15-30

В работе также представлены основные требования к катализаторам нового процесса.

### Литература

- [1] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011), 2011.
- [2] Нефтегазовая вертикаль. 2012. № 4. С. 46.
- [3] Мир нефтепродуктов. 2011. № 4. С. 37.
- [4] Патент РФ 2 408 659 от 20.07.2009.

## МАССИВНЫЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Морозов М.А., Акимов А.С., Федущак Т.А.

*Институт химии нефти СО РАН, Томск, пр. Академический, 4,  
[fr0stm4n@yandex.ru](mailto:fr0stm4n@yandex.ru)*

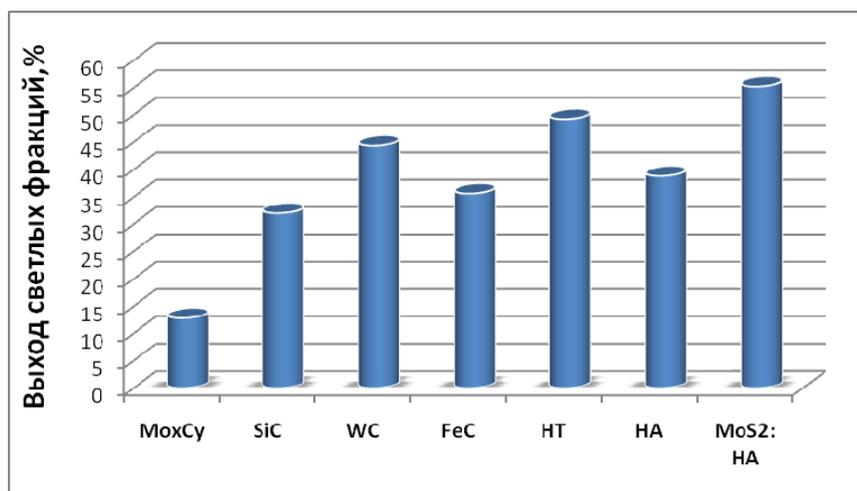
Углеродные наноматериалы – углеродные нанотрубки, нановолокна, карбиды 3d-металлов, наноалмазы, представляют наносистемы последнего поколения. Карбиды металлов, наноалмазы широко известны своей способностью катализировать реакции изомеризации, ароматизации, гидрирования, но никогда прежде не использовались как самостоятельные катализаторы термокрекинга тяжелого нефтяного сырья.

В настоящее время активно развивается научное направление, позволяющее регулировать технологические процессы переработки нефтяного сырья, посредством оптимизации структурного состава нефтяных дисперсных систем (НДС).

Предметом настоящего исследования являлось определение каталитической активности наноуглеродных систем в процессе термокрекинга нефтяных фракций и их остатков, при синхронном реструктурировании НДС в условиях ультразвукового (УЗ) воздействия.

В условиях атмосферной перегонки собственно тяжелого нефтяного остатка (ТНО), после его выдерживания в автоклаве (термокрекинг при температуре 450 °С в течение 2 часов), в интервале температур 60-220 °С, не было обнаружено светлых фракций. Вместе с тем, предварительная обработка образца ультразвуком с последующим его выдерживанием в автоклаве при условиях, описанных выше, обеспечивало отгонку образовавшихся светлых фракций в количестве 7 % вес. В то же время, совместная УЗ обработка ТНО + нанокатализатор, обеспечивает образование светлых продуктов термокрекинга на уровне 45-55 %, в зависимости от типа катализатора. Это дает основание предполагать изменения в структуре НДС в присутствии наносистем в том направлении, которое в наибольшей мере благоприятно для протекания реакций термокрекинга, нежели при условиях – (ТНО+УЗ) + добавление нанореагентов. Как следует из гистограммы, приведенной на рис. 1,

наибольший выход светлых фракций, при прочих равных условиях, наблюдается в присутствии нанокатализатора состава: НА + MoS<sub>2</sub>, и составляет 55,2 %. Чуть меньший выход для многослойных нанотрубок – 49,2 %; для WC – 44,3 % и для НА – 38,8 %. При этом, количество образующихся газов в указанном ряду изменяется в пределах 2-5 %, а количество образовавшегося кокса не превышает 1 %.



**Рис. 1.** Активность нанокатализаторов в процессе термокрекинга тяжелого остатка

Примечательно, что использование в качестве катализаторов углеродных многослойных нанотрубок, позволяет снизить расход катализатора на порядок; для них обнаружен эффект «армирования» ТНО, что позволяет легко использовать их многократно, и отделять от продукта простой декантацией последнего. Также в докладе обсуждаются результаты по термокрекингу вакуумного газойля в присутствии выше перечисленных наносистем, в условиях предварительного применения УЗ воздействия и без него, приводятся результаты по термическому анализу остатков термокрекинга, а также обсуждаются вопросы, касающиеся преимущественного использования наносистем для парафинсодержащих нефтяных субстратов (вакуумный газойль) и тяжелых остатков.

Таким образом, впервые показана эффективность совместной УЗ обработки нефтяной дисперсной системы и наноуглеродных катализаторов, как подготовительной стадии к процессу термокрекинга. Эффект проявляется на уровне отклика в повышении выхода светлых фракций. Выявлены наносистемы, обладающие высоким уровнем активности в реакциях термокрекинга при низком удельном расходе катализаторов (0,4 %).

## РОЛЬ БИНАРНЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ (Me - Lz) ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СОВМЕСТНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И СРЕДНИХ АЛКАНОВ

Пашков В.В.<sup>1</sup>, Голинский Д.В.<sup>1</sup>, Удрас И.Е.<sup>1</sup>, Белый А.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
Омск, ул. Нефтезаводская, 54, E-mail: [pvv@ihcp.ru](mailto:pvv@ihcp.ru)

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, Омск, пр. Мира, 11

В работе было получено, что для совместного превращения углеводородных газов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> и средних алканов необходимо наличие в бифункциональных катализаторах активных центров содержащих пары льюисовских кислотных центров и поверхностные комплексы платины PtCl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>L<sub>z</sub> (Pt<sup>σ</sup>-L<sub>z</sub>), где ионы платины (Pt<sup>σ</sup>).

Исследование каталитических свойств модельных катализаторов показало, что состояние платины в нанесённых модельных образцах оказывает существенное влияние на активность катализаторов совместного превращения легких углеводородных газов и средних алканов.

Обнаружено, что образец, содержащий только дисперсные частицы металлической платины Pt<sup>0</sup> (Pt/SiO<sub>2</sub>) не обладает активностью в данной реакции. Например, бутан в реакции совместного превращения с гексаном не расходуется, а образуется в результате крекинга гексана (конверсия бутана составляет – 4,2 %). Значительной активностью в конверсии бутана обладают образцы, содержащие высокодисперсную ионную платину Pt<sup>σ</sup>. Причём, установлена экспоненциальная зависимость конверсии бутана в модельной реакции превращения бутана и гексана от содержания ионной платины в катализаторах. Полученные данные могут свидетельствовать о том, что с увеличением доли ионной платины в образцах увеличивается конверсия бутана, и достигает максимума (27 %) на образце содержащим 100 % Pt<sup>σ</sup>.

Проведено модифицирование носителя трудно восстанавливаемыми металлами (Zr, La, Ba, Y и рядом других). Изменяющими льюисовскую кислотность носителя, и влияющую на состояние платины, которое приводит к изменению каталитических свойств полиметаллических бифункциональных

катализаторов в реакциях совместного превращения легких углеводородных газов и средних алканов.

Были проведены физико-химические и кинетические исследования полученных образцов.

В результате было показано, что при модифицировании оксида алюминия металлами III-IV групп закрепление предшественника  $\text{MeCl}_{x-n}$  происходит на различных типах ОН-групп.

Из данных ИКС СО установлено, что у модифицированных образцов наблюдается изменение кислотности носителя по сравнению с немодифицированным оксидом алюминия, приводящее к снижению интенсивности п.п.  $2235 \text{ см}^{-1}$  (сильные ЛКЦ) при модифицировании Ti, Zr и полному исчезновению данной п.п. при нанесении Ga на носитель. Также для образца, модифицированного галлием, по резкому снижению относительной доли мостиковых комплексов СО и платины можно сделать вывод, что галлий с платиной образует поверхностные соединения, при условии, что образование мостикового СО между атомом галлия и платины не происходит.

Изучение каталитических свойств полученных катализаторов, на основе модифицированных носителей, в модельной реакции совместного превращения пропана и *n*-гептана показало, что наибольшие значения конверсии пропана наблюдаются у катализаторов в ряду  $\text{Pt-Ga/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt-Ge/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt-Ti/Al}_2\text{O}_3$ .

Конверсия пропана для образцов  $\text{Pt-Ge/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt-Ti/Al}_2\text{O}_3$  не приводит к существенному увеличению содержания ароматических углеводородов  $\text{C}_{7+}$ , так как основным направлением превращения пропана является крекинг. Для катализатора  $\text{Pt-Ga/Al}_2\text{O}_3$  наблюдается увеличение содержания  $\text{C}_{7+}$  ароматических углеводородов при совместном превращении пропана и *n*-гептана по сравнению с  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Этот эффект, вероятно, связан с превращением углеводородов на поверхностных соединениях, состоящих из Pt и Ga, где галлий выступает в качестве апротонного кислотного центра.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ НИКЕЛЬКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

Петровский С.К., Гуринович Н.С., Сараев В.В.

ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет»,  
Иркутск, ул. К. Маркса, 1. E-mail: [stas1234567892007@yandex.ru](mailto:stas1234567892007@yandex.ru)

Проблеме активации катализаторов на основе комплексов никеля посвящено большое количество литературы. [1-3] Тем не менее, природа каталитически активных центров (степень окисления переходного металла, строение лигандного окружения) все еще остается предметом для дискуссий.

В данном докладе будут представлены результаты ЭПР исследований каталитических систем на основе комплексов никеля с различными лигандами, активных в процессах олиго- и полимеризации олефинов.

При исследовании уникальной «безлигандной» каталитической системы  $Ni(COD)_2/BF_3 \cdot OEt_2$  было показано, что добавление сокатализатора приводит к окислению исходного комплекса никеля до степени окисления 1. Одновременно с этим начинается процесс превращения субстрата (в случае COD – процессы олигомеризации и изомеризации, в случае норборнена – аддитивная полимеризация). Были получены ИК и ЭПР спектры каталитической системы в разные моменты времени, в результате чего нами был сделан вывод о том, что в ходе каталитического процесса в системе осуществляется чередование комплексов никеля в степенях окисления 1 и 3, для которых нами были предложены наиболее вероятные структуры [4,5].

Результаты этих исследований хорошо согласуются с более ранними результатами, полученными для систем типа  $NiP_4/BF_3 \cdot OEt_2$  (где P – фофиновый лиганд). [6]

Также нами было проведено исследование каталитических систем полимеризации этилена на основе комплексов никеля с дииминовыми редокс-активными лигандами (катализаторы Брукхарта). Было показано, что добавление MAO к  $NiBr_2(DPP-DAB)$  (DPP-DAB – бис-(2,6-диизопропилфенил) диазабутадиеи) приводит к образованию комплексов Ni(I) состава  $[Ni(DPP-DAB)_2]^+$  и анион-радикалов дииминового лиганда, координированных к алюминию. При подаче в эту систему этилена уже при комнатной температуре

и  $P = 1$  Атм начинается его полимеризация (сопровождающаяся постепенной дезактивацией катализатора), при этом новых линий в спектре ЭПР не наблюдалось, однако соотношение интенсивностей двух сигналов менялось в сторону анион-радикального комплекса [7,8]. Исследование системы  $\text{NiBr}_2(\text{DPP-BIAN})/\text{MAO}$  дало аналогичные результаты за исключением того, что в этом случае анион-радикал отсутствовал в начальный момент реакции и появился лишь в ходе каталитического процесса.

Полученные в ходе нашей работы результаты позволяют сделать вывод о том, что соединения  $\text{Ni(I)}$  играют важнейшую роль в каталитических процессах превращения олефинов. Также следует отметить то, что в обоих типах исследованных систем лиганд не является пассивной единицей, непосредственно превращаясь в каталитическом процессе (системы на основе  $\text{Ni(COD)}_2$ ), либо выступая в качестве редокс-активного агента (системы Брукхартовского типа)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта для молодых ученых ИГУ (№091-14-213)

## Литература

- [1] Gunter Wilke. *Angew. Chem. Internat. Edit.* 1973, **12**, 943-1026.
- [2] Ф.К. Шмидт и др. Катализ комплексами металлов превращений ненасыщенных углеводородов. Иркутск, 1982.
- [3] S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart. *Chem. Rev.* 2000. **100**. 1169-1203.
- [4] V.V. Saraev, P.B. Kraikivskii, D.A. Matveev et al. *J. Mol. Cat. A*, 2010, **315**, 2010, 231-238.
- [5] P.B. Kraikivskii, V.V. Saraev, D.A. Matveev et al. *Cat. Comm.* 2011, **12**, 634-636.
- [6] В.В. Сараев, П.Б. Крайкивский, С.Н. Зелинский и др. *Коорд. Химия*. 2001, **27**, 803-808.
- [7] С.К. Петровский, В.В. Сараев, П.Б. Крайкивский и др. *Изв. АН Сер. Хим.*, 2013, **6**, 1323-1326.
- [8] S.K. Petrovskii, V.V. Saraev, N.S. Gurinovich et al. *J. Mol. Struct.*, 2015, **1084**, 302-307.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В МАССЕ НА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Польщикова С.В.<sup>1</sup>, Комкова О.В.<sup>1</sup>, Недорезова П.М.<sup>1</sup>, Клямкина А.Н.<sup>1</sup>,  
Арбузов А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,  
Москва, ул. Косыгина, 4. E-mail: [polned@mail.ru](mailto:polned@mail.ru)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
Черноголовка

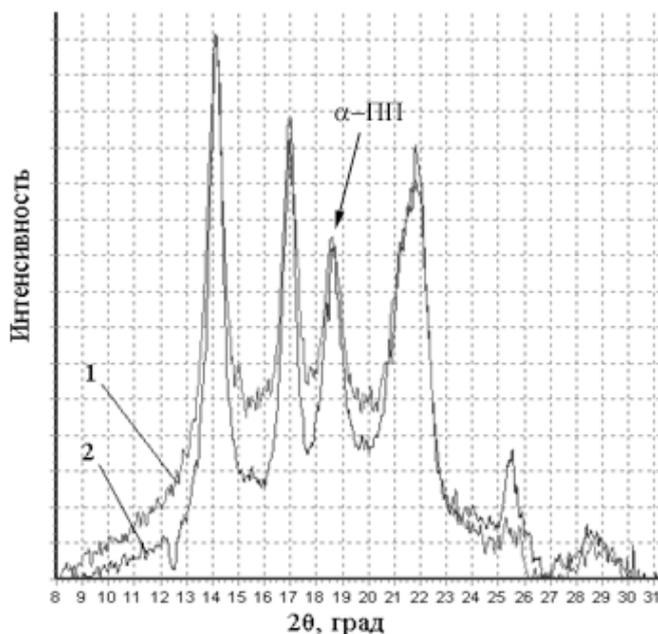
Исследована полимеризация пропилена в массе мономера с использованием каталитических систем на основе  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  и  $\text{TiCl}_4\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  в присутствии графеновых нанопластин, полученных химическим (ГНП) или термическим восстановлением оксида графита (ТРОГ) [1]. По данным РФА использованные нанопластины содержат 3-5 слоев графена. Удельная поверхность исходных ГНП – 510 м<sup>2</sup>/г, ТРОГ – 620 м<sup>2</sup>/г.

Введение углеродных наночастиц в реакционную среду при полимеризации на металлоценовой каталитической системе приводит к уменьшению ее активности (в 1.5-2 раза), но практически не влияет на стереорегулярность синтезированного полипропилена. Содержание атактической фракции составляет 1 мас. %.

При полимеризации на  $\text{TiCl}_4\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  в присутствии графеновых нанопластин, также как и в присутствии графита [2], наблюдается заметное увеличение активности каталитической системы (в 3-4 раза) и стереорегулярности синтезированного ПП. Фракционированием в гептане определено содержание атактической фракции в ПП: в композитах ПП/ТРОГ – 4-5 мас. %, в композитах ПП/ГНП – 7-10 мас. %. Достаточно низкое содержание нерегулярных фракций в ПП связано с особенностями строения и химией поверхности использованных углеродных наночастиц.

Исследовано влияния содержания нанонаполнителей на структуру и свойства полученных материалов. Показано, что при полимеризации на обеих каталитических системах в присутствии углеродных наночастиц ПП кристаллизуется в форме альфа-модификации (рис. 1). При использовании

металлоценового катализатора степень кристалличности матричного ПП составляет  $65\pm 5\%$ , а при полимеризации на  $TiCl_4$ — $55\pm 5\%$ .



**Рис. 1.** РСА композитов ПП/ТРОГ, полученных на титановой (1) и металлоценовой (2) системах

СЭМ насцентных образцов композиционных материалов указывает на различный характер роста полимера на поверхности углеродных наночастиц в зависимости от типа используемого катализатора, что отражается на свойствах полученных материалов.

Изучены механические, тепло- и электрофизические свойства, устойчивость к термоокислительной деструкции композиционных материалов. Показано, что по сравнению с матричным полимером они характеризуются повышенными значениями термостойкости, температуры кристаллизации, модуля упругости. Композиты отличаются низким порогом перколяции, который составляет 2.5-3.5 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-03-31099 мол\_а, № 13-03-00948 а).

## Литература

- [1] Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. // Известия АН. Серия химическая. 2013. № 9. С. 1962.
- [2] Авт. Свид. СССР 1240761, Б.И. № 24. 1986.

## ПОЛИМЕР-НАНЕСЕННЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ И ОСМИЯ: СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Помогайло С.И., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
пр. Академика Семенова Н.Н., [p\\_lana@icp.ac.ru](mailto:p_lana@icp.ac.ru)*

Научный и практический интерес к кластерным соединениям переходных металлов связан не только с применением для получения новых материалов, но и обусловлен их необычным электронным и геометрическим строением, играющим ключевую роль в ряде важнейших каталитических и биологических процессов. Значительный интерес, особенно для катализа, представляют иммобилизованные металлокластеры. В связи с этим нами разработаны способы вовлечения кластерсодержащих мономеров в процессы сополимеризации с мономерами традиционного типа. Радикальной сополимеризацией кластерных мономеров с  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(4\text{-VPy})$  и  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-OCN}(\text{CH}_3)_2)(\text{CO})_9\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{PPh}_2$  (0.1-2 мол. %) со стиролом в массе или в бензоле получены кластерсодержащие сополимеры, содержащие 3-10 % (масс.) Os или Rh. Синтезированные кластер-содержащие мономеры и полимеры охарактеризованы элементным анализом, РСА, ИК- и ЯМР-спектроскопией. Rh<sub>6</sub>-содержащие полимерные соединения апробированы в реакции каталитического окисления метана. Для этой реакции в известной каталитической системе  $\text{RhCl}_3\text{-NaCl-Cu}_2\text{O}$  в водной трифторуксусной кислоте вместо  $\text{RhCl}_3$  были использованы кластеры:  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  и сополимер стирола с  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(4\text{-VPy})$ . В присутствии  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}\text{-NaCl-Cu}_2\text{O}$ , наблюдается образование муравьиной кислоты и метилтрифторацетата, в случае сополимера стирола с  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(4\text{-VPy})$  продуктом реакции является преимущественно муравьиная кислота. Os<sub>3</sub>-содержащие сополимеры проявляют эффективные каталитические свойства в реакции жидкофазного окисления циклогексена молекулярным кислородом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 14-03-00675, 14-43-03580).

## ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ И НАНОЧАСТИЦЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Джардималиева Г.И., Голубева Н.Д., Помогайло А.Д.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
пр. Академика Семенова, 1, 142432, [adpomog@icp.ac.ru](mailto:adpomog@icp.ac.ru)*

Материалы, содержащие высокодисперсные частицы металлов, интенсивно исследуются в последние годы в связи с проявлением ими уникальных физико-химических свойств при переходе в область нанометровых размеров [1]. Особый интерес такие системы представляют в качестве катализаторов благодаря большой доле поверхностных атомов по отношению к общему числу атомов в частице и возможности управлять каталитическими свойствами, варьируя размерами наночастиц. Перспективный метод получения металлополимеров – поли- и сополимеризация металлосодержащих мономеров (МСМ) – металлокомплексов, лигандное окружение которых включает кратную связь, способную к полимеризационным превращениям. Таким путем в одну стадию может быть получен макромолекулярный металлокомплекс – потенциальный катализатор различных химических реакций. Отличительной особенностью такой самоиммобилизации является тот факт, что полимеризация некоторых МСМ может протекать в отсутствие внешнего инициатора – активирующие частицы формируются в ходе полимеризации соответствующих мономеров. Нами разработан новый подход к синтезу иммобилизованных катализаторов смешанного типа – фронтальная полимеризация металлосодержащего мономера в присутствии высокодиспергированного минерального носителя [2-4]. Синтез акриламидных комплексов нитратов Pd(II) и Rh(III) на поверхности SiO<sub>2</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C, SnO<sub>2</sub>), последующая полимеризация и восстановление приводят к формированию органо-неорганического композита, включающего наноразмерные частицы металлов, стабилизированные полимерной матрицей. Полученные полимерные комплексы и нанокompозиты охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопией, РФЭС, РФА, методами электронной микроскопии и анализа удельной поверхности.

Согласно РФЭС данным основная линия в Pd3d5/2-спектре продукта полимеризации имеет  $E_{св}$  336.5 эВ, что выше  $E_{св}$  в Pd<sup>0</sup> (<336.0 эВ) и может быть связана с формированием высокодисперсных частиц Pd<sup>0</sup> и Pd<sup>δ+</sup>. В родийсодержащих системах восстановления в ходе фронтальной полимеризации не происходит и для получения наночастиц нуль-валентного родия требуется химическое восстановление Rh(III), например, с помощью натрийборгидрида. Микроструктура полученных нанокомпозитов состоит из сферических наноразмерных частиц Pd (Rh) с диаметром 4-8 нм и их агрегатов до 10-20 нм, стабилизированные полимерной матрицей. На рентгенограммах полученных образцов присутствуют широкие дифракционные пики, соответствующие кристаллическому Pd<sup>0</sup> в областях  $2\Theta$  36-85 град. Размытость дифракционных максимумов и уширение линий свидетельствуют об ультрадисперсном состоянии частиц. Для полученных нанокомпозитов характерна микропористая структура с размером пор от нескольких до 20 нм и их однородным распределением по размеру, т.е. полученные гибридные нанокомпозиты имеют достаточно развитую поверхность и пористую структуру, что обеспечивает доступность реагентов к активным центрам катализатора и высокую их активность в исследуемых каталитических реакциях.

Полученные гибридные нанокомпозиты являются эффективными и селективными катализаторами в реакциях гидрирования циклогексена, а также алкеновых и ацетиленовых спиртов, селективной гидрогенизации ди- и тринитропроизводных толуола. Охарактеризованы выделенные методом неразрушающего контроля интермедиаты и выявлены превращения в атомах металлов, происходящие в ходе катализируемых процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 14-03-00675, 14-43-03580, 14-41-03-583).

## Литература

- [1] Pomogailo A.D., Kestelman V.N. Metallopolymer nanocomposites. Springer. Heidelberg. 2005.
- [2] Голубева Н.Д., Дюсеналин Б.К., Селенова Б.С., Помогайло С.И., Жармагамбетова А.К., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Кинетика и катализ, 2011, Т. 52, №2, с.250-258.
- [3] Джардималиева Г.И., Дорохов В.Г., Голубева Н.Д., Помогайло С.И., Ляхович А.М., Савченко В.И., Помогайло А.Д.. Изв. РАН, Сер. Хим., 2009, №10, С.2007-2013
- [4] Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. J. Catalysis, 2013, 12 p., <http://dx.doi.org/10.1155/2013/276210>.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ АЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ

Сергеев С.А., Чумаченко Н.Н., Панченко В.Н., Букатов Г.Д., Захаров В.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5*

В докладе представлены данные исследования процесса формирования высокоактивных титанмагниевого катализаторов (ТМК) полимеризации пропилена, получаемых взаимодействием алкоксипроизводных соединений магния ( $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ ,  $(\text{OEt})_x\text{MgCl}_{2-x}$ ,  $x = 1-1.7$ ) с четыреххлористым титаном в присутствии электронодонорного соединения. Показано, что при взаимодействии  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  и  $\text{TiCl}_4$  образуется высокодисперсный рентгеноаморфный продукт состава  $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{TiCl}_3(\text{OEt})$  (продукт **1**, где  $x = 0.3-0.4$ ). Введение электронодонорного соединения (ДБФ) в реакционную среду приводит к удалению основного количества  $\text{TiCl}_3(\text{OEt})$  из твердого продукта, формированию дихлорида магния и фиксации  $\text{TiCl}_4$  и ДБФ на его поверхности. При последующей обработке твердого продукта смесью  $\text{TiCl}_4$  с хлорбензолом эти процессы завершаются получением высокоактивного титанмагниевого катализатора –  $\text{TiCl}_4/\text{ДБФ}/\text{MgCl}_2$  (ДБФ – дибутилфталат).

Предположено<sup>[1]</sup>, что продукт **1** представляет собой смесь высокодисперсного дихлорида магния и донорно-акцепторного комплекса  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_3(\text{OEt})$ . В докладе представлены результаты работ по синтезу предполагаемого комплекса, исследованию его физико-химическими методами и изучению возможности его использования в качестве предшественника в синтезе ТМК. Синтезы продукта **1** осуществляли несколькими способами.

1. Взаимодействием раствора магний-титан-алкоксидного комплекса  $\text{Mg}(\text{OEt})_2 \cdot \text{Ti}(\text{OEt})_4$  с  $\text{TiCl}_4$ .
2. Взаимодействием этоксихлорида магния  $(\text{OEt})\text{MgCl}$  с  $\text{TiCl}_4$ .
3. Взаимодействием дихлорида магния с  $\text{TiCl}_3(\text{OEt})$ .

Продукт, полученный по способу 1, представляет собой высокодисперсное рентгеноаморфное вещество, относительно устойчивое в среде  $\text{TiCl}_4$  или смеси  $\text{TiCl}_4$  с хлорбензолом при 110 °С, и разлагается в присутствии дибутилфталата. При использовании его в качестве носителя-предшественника этот продукт

позволяет получать такие же высокоактивные катализаторы, как и случае предшественника  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ .

По способам (2) и (3) образование продукта  $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{TiCl}_3(\text{OEt})$  происходит медленно и только при повышенных температурах (более  $115^\circ\text{C}$ ). Катализаторы, получаемые из этих продуктов, имеют низкую активность.

По результатам работы сделан вывод, что подобно известным комплексам галогенидов магния с  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ <sup>[2]</sup>, хлорид магния образует комплексное соединение с  $\text{TiCl}_3(\text{OEt})$ . Данное комплексное соединение может быть эффективным предшественником катализаторов полимеризации олефинов.

### Литература

- [1] N.N. Chumachenko, V.A. Zakharov, G.D. Bukatov, S.A. Sergeev, Applied Catalysis A: General 469 (2014) 512-516.
- [2] L. Abis, G. Vacchilega, S. Spera, Macromol. Chem. 192 (1991) 981-988.

## ПИРОЛИЗ МЕТАНА НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА РЕЗИСТИВНЫЕ НОСИТЕЛИ FeCrAl И SiC

Сигаева С.С., Темерев В.Л., Тренихин М.В., Цырульников П.Г.

*Институт проблем переработки углеводородов, Омск, [s\\_in\\_cube@mail.ru](mailto:s_in_cube@mail.ru)*

Технологии переработки природного газа (метана) в ценные продукты весьма затратны и технологически громоздки [1]. Основная проблема переработки метана заключается в том, что прочность связи C–H в молекуле метана очень велика, что весьма затрудняет его активацию к химическому превращению [2]. Решение этой проблемы сводится к методам активации C–H связи, прежде всего, с использованием катализаторов. Одно из перспективных направлений переработки метана связано с использованием резистивных, нагреваемых электрическим током катализаторов, при подаче на них холодной газовой смеси, содержащей метан [3,4,5,6,7] с целью получения C<sub>2</sub>-углеводородов, в первую очередь, ацетилена. Часть газа, не контактирующая с разогретым катализатором, при смешении с горячими продуктами, образовавшимися на катализаторе, способствует их охлаждению до  $T < 300$  °С. Радикалы, уходящие с поверхности катализатора в пограничный газовый слой у поверхности катализатора, будут инициировать цепные процессы. В качестве катализаторов можно использовать тугоплавкие металлы или их сплавы. Используемые при высоких температурах и в достаточно агрессивной среде резистивные катализаторы также изменяют свой фазовый и химический состав. При высоких температурах метан разлагается с образованием не только метильных радикалов, но и водорода и углерода. В их присутствии поверхностные оксиды металлов восстанавливаются, и одновременно происходит углеродная коррозия металлов с образованием фаз карбидов, что может приводить к разрушению катализаторов.

В данной работе было проведено исследование нанесенных катализаторов на резистивных носителях-катализаторах: на термостабильном металлическом сплаве – фехрале и на карборунде (карбиде кремния). Фехралевый катализатор представляет собой металлический сплав (проволока диаметром 1 мм, длиной 150 мм, скручена в спираль с внутренним диаметром 5 мм и длиной 18 мм), основными компонентами которого являются железо (70 %), хром (24 %) и алюминий (6 %). Карборунд – техническое название синтетического материала состава SiC, и, так как данный материал уже

является карбидом, предполагалось, что он не будет подвергаться углеродной коррозии. Кроме того, карборунд может выступать в качестве носителя активных в реакции пиролиза метана катализаторов. В нашем случае карборундовый носитель – катализатор представлял собой стержень диаметром 8 мм и длиной до 40 мм.

Для нанесения на карборунд в качестве активных компонентов были выбраны оксиды, которые присутствуют на поверхности термообработанного фехралевого сплава: оксиды железа, хрома и алюминия, а также приготовлены образцы  $ZrO_2/SiC$  и  $SiO_2/SiC$ .

Нанесение оксидов на карборунд приводит к увеличению конверсии метана по сравнению с исходным карборундом. При этом максимальная селективность по ацетилену была получена для катализаторов  $ZrO_2/SiC$  и  $Al_2O_3/SiC$ . Нанесение этих же оксидов на фехраль, наоборот, приводит к снижению активности и селективности по ацетилену по сравнению с исходным термообработанным фехралем. Для фехраля нанесение оксидов приводит к увеличению температурного интервала работы катализатора и его ресурса. В случае карборунда нанесение оксидов не влияет на эти характеристики. Исследование чистых фехраля и карборунда и с нанесенными на них оксидами показало, что высокая селективность по ацетилену коррелирует с образованием на поверхности катализатора углеродных волокон. При этом образование этих волокон происходит преимущественно на поверхности оксидов алюминия, циркония и кремния.

## Литература

- [1] В.С. Арутюнов, Р.Н. Магомедов. Газофазный оксипиролиз легких алканов // Успехи химии. 2012. Т. 81, №9. С. 790-822.
- [2] Синев, М.Ю. Реакции свободных радикалов в процессах каталитического окисления низших алканов: Автореф. дисс. ... док. хим. наук. // Институт химической физики РАН, Москва, 2011. 61 с.
- [3] Qi. Sun, Yo. Tang, G.R. Gavalas. Methane Pyrolysis in a Hot Filament Reactor // Energy & Fuels. 2000. № 14. С. 490-494.
- [4] Eugene B.H. Quah, Chun-Zhu Li. Effects of radical desorption on catalyst activity and coke formation during the catalytic pyrolysis and oxidation of light alkanes // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 250. P. 83-94.
- [5] E.B.H. Quah, J.F. Mathews, C.-Z. Li. Interinfluence between Reactions on the Catalyst Surface and Reactions in the Gas Phase during the Catalytic Oxidation of Methane with Air // Journal of Catalysis. 2001. V. 197, № 2. P. 315-323.
- [6] Eugene B.H. Quah, Chun-Zhu Li. Roles of desorbed radicals and reaction products during the oxidation of methane using a nickel mesh catalyst // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 258. P. 63-71.
- [7] И. Секине, К. Фуджимото. Новый метод прямой конверсии метана // Кинетика и катализ. 1999. №3. С. 327-333.

## КАТАЛИЗАТОР ДОЖИГА ОТДУВОЧНЫХ ГАЗОВ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Синицин С.А., Шуляка С.Е., Петров А.Ю.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9, [sergeysinit@rambler.ru](mailto:sergeysinit@rambler.ru)*

Современные тенденции развития промышленности предполагают как разработку новых энерго- и ресурсосберегающих технологий и установок на их основе, так и адаптацию уже эксплуатируемого оборудования к требованиям «зеленой химии». Несомненно, актуальной является разработка и последующее внедрение каталитических систем, отвечающих современным требованиям, среди которых следует особо отметить нетоксичность и биodeградебельность, высокие эксплуатационные характеристики.

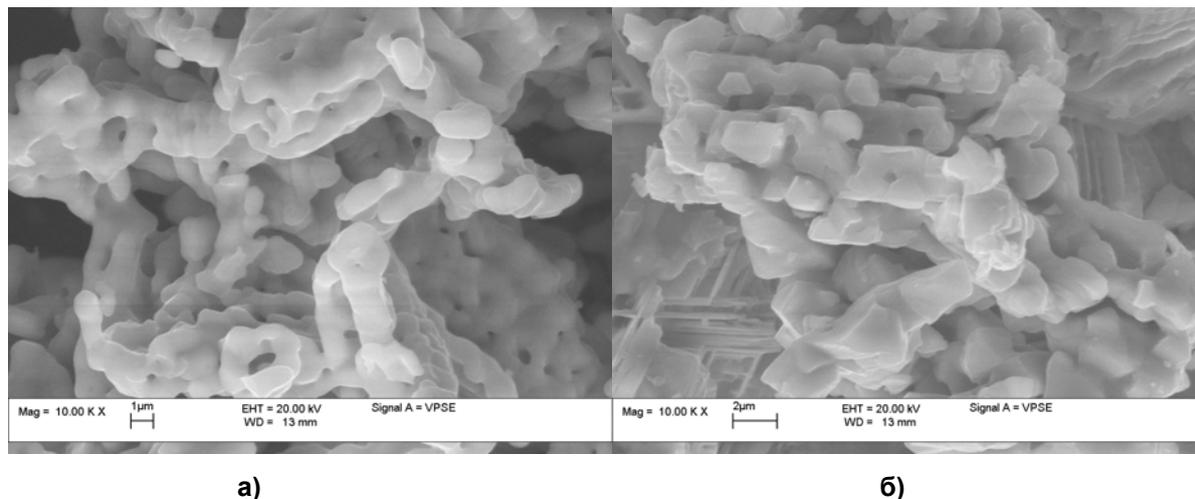
Анализ литературных данных показал, что современные производства как правило, оснащаются блоком дожига отходящих/отдувочных газов. Для современных промышленных процессов получения ароматических кислот, таких как фталевая и терефталевая, а также их ангидридов, каталитическая низкотемпературная конверсия отдувочных газов является хорошей альтернативой их сжиганию или сбросу в атмосферу в неизменном виде.

Авторами разработан, синтезирован и успешно испытан на лабораторной установке высокоэффективный катализатор дожига отдувочных газов. Производства ароматических дикарбоновых кислот и их ангидридов. Отдувочные газы этих производств имеют состав, который варьируется в очень широких пределах. В составе парогазовой смеси содержатся исходные ароматические углеводороды (п-ксилол и о-ксилол), промежуточные продукты окисления (ароматические спирты, альдегиды и т.д.), фталевый и терефталевый ангидриды, монооксид углерода и другие соединения. Часто состав отдувочных газов до конца не известен.

В предложенном катализаторе качестве активной фазы используется промотированный оксид железа, кислород-дефицитный феррит, состава  $MeFe_2O_{4-x}$  (КДФ). Промоторами для катализаторов дожига были выбраны Mn, Co, Se, K.

Исследование процесса термолиза показало, что в процессе межкатионной интердиффузии смесь сложных оксидов ( $Fe_3O_4 + Me_xO_y$ ) уже в течение часа формирует динамически растущую пористую дендритную структуру, рис. 1а), а

затем в ней формируются локальные центры кристаллизации ферритов (рис. 1б), что хорошо согласуется с модифицированной моделью Вагнера.



**Рис. 1.** Основные стадии формирования ферритосодержащего катализатора

Каталитическую конверсию отдувочных газов содержащих сложную смесь ароматических соединений исследовали на проточной установке, в интервале температур 400-700 °С. В реактор загружали ферритовый агломерат (2-5 мм), степень конверсии определяли на газовом хроматографе, с детектором по теплоте сгорания. Отдувочный газ поступал с лабораторной установки окисления ароматических углеводородов.

Следует отметить, что если для процесса конверсии СО наибольшую активность проявили двойные системы с Mn и Co, то в предлагаемом авторами процессе самым активным являлся КДФ промотированный калием. Причем у него отмечена и самая низкая температура зажигания (300 °С). Для этого катализатора конверсия ароматических соединений носит количественный характер уже при температуре 400 °С. Концентрация органических соединений на входе из реактора конверсии  $<1 \cdot 10^{-4}$  об. % (в пересчете на п-ксилол). Продуктами процесса дожигания являются углекислый газ и вода, концентрация монооксида углерода в дымовых газах менее  $0,5 \cdot 10^{-3}$  об. %.

## Литература

- [1] А.А. Гайле, В.Е. Сомов, О.М. Варшавский, Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок: Справочник. СПб: Химиздат, 2000. 544 с.
- [2] С.Е. Шуляка, Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров, Кинетическая модель жидкофазного окисления п-ксилола и этилбензола кислородом воздуха в присутствии стеаратов кобальта и марганца. // Технологии нефти и газа. 2012. №6. С.23-26.
- [3] Шуляка С.Е. Современные аспекты применения промышленной фракции риформинга бензина. // Технологии нефти и газа. 2014. №3. С.25-28.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

Яблокова С.С.<sup>1</sup>, Смоликов М.Д.<sup>1,2</sup>, Кирьянов Д.И.<sup>1</sup>, Загоруйко А.Н.<sup>3,4</sup>,  
Белый А.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск,  
ул. Нефтезаводская, 54, [sveta@ihcp.ru](mailto:sveta@ihcp.ru)

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, Омск, пр. Мира, 11

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
просп. Академика Лаврентьева, 5

<sup>4</sup>Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина, 30

Каталитический риформинг бензиновых фракций является одним из основных процессов, обеспечивающих производство современных топлив и ценных углеводородов для нефтехимии. Промышленный процесс осуществляется с применением полиметаллических катализаторов, основу которых составляет Pt на носителе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавками Re, Sn, Ir и др. элементов.

В настоящей работе приводятся результаты исследования процесса риформинга на пилотной установке с применением полиметаллических катализаторов (табл.), разработанных в ИППУ СО РАН, (г. Омск), на промышленном сырье – прямогонных бензиновых фракциях различного происхождения.

Показатель/ содержание, % мас.	ПР-71	ПР-81А	ПР-81D	ПР-81 F	ШПР-81
Pt, % мас.	0,25	0,25	0,30	0,35	0,25
Re, % мас.	0,30	0,30	0,30	-	0,30
Cl (F), % мас.	1,0	1,0	1,0	(0,3)	1,0
Fe, % мас.	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Na <sub>2</sub> O, % мас.	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Насыпной вес, кг/м <sup>3</sup>	670-680	730-750	730-750	720-730	610-620
Прочность, кг/мм (кг/см <sup>2</sup> )	1,2-1,5	1,2-1,5	1,8-2,1	1,8-2,1	(240-270)
Диаметр, мм	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7

Получены кинетические показатели в широком диапазоне условий процесса риформинга таких как давление, температура, объемная скорость подачи сырья, кратность циркуляции и др. параметры. Результаты технологических исследований были использованы для уточнения рецептуры катализаторов,

определения материальных балансов на реальном промышленном сырье для прогнозирования показателей работы катализаторов на промышленных установках риформинга. Кинетические закономерности на различном сырье и в широком диапазоне условий были использованы также при моделировании процесса риформинга [1].

Новые катализаторы ИППУ СО РАН были загружены в установки риформинга и успешно эксплуатируются на 10 НПЗ России и СНГ [2]:

Катализатор ПР-71:

2004-05 гг. – установка ЛЧ-35-11/1000 Лисичанский НПЗ;

2005 г. – установка Л-35-11/300 Саратовский НПЗ;

2005 г. – установка ЛЧ-35-11/600 Рязанский НПЗ;

2005 г. – установка ЛГ-35-11/300 НПК Галичина;

2011 г. – установка ЛЧ-35-11/600 Киришский НПЗ.

Катализатор ПР-81 (Марки А, D, F):

2010 г. – установка ЛП-35-11/40 ООО «Пурнефтепереработка»;

2011 г. – установка Л-35-6 Салаватский НПЗ;

2012 г. – установка Л-35-11/600 Омский НПЗ;

2014 г. – установка Л-35/6 Сызранский НПЗ;

2014 г. – установка ЛГ-35-8/300Б Рязанская НПК;

2015 г. – установка Л-35-11/450К Комсомольский НПЗ.

В работе приводятся данные по сопоставлению показателей новых катализаторов риформинга ИППУ СО РАН с современными зарубежными аналогами.

## Литература

- [1] A.N. Zagoruiko, A.S. Belyi, M.D. Smolikov, A.S. Noskov, *Catalysis Today* 2014. **220-222**. 168-177.
- [2] М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов, К.В. Колмагоров, И.Е. Удрас, Е.В. Затолокина, А.С. Белый, *Катализ в промышленности* 2013, **6**, 36-41.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Pt-МОДИФИЦИРОВАННЫХ Pd-Mn-ГЕКСААЛЮМИНАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Яшник С.А.<sup>1</sup>, Суровцова Т.А.<sup>1</sup>, Кузнецов В.В.<sup>1</sup>, Чесалов Ю.<sup>1</sup>,  
Ищенко А.<sup>1</sup>, Каичев В.В.<sup>1</sup>, Исмагилов З.Р.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
E-mail: [vvk@catalysis.ru](mailto:vvk@catalysis.ru)

<sup>2</sup>Институт углеродной и химического материаловедения СО РАН, Кемерово

Представлены результаты исследования эффекта введения платины на свойства катализаторов на основе модифицированного Pd гексаалюмината марганца, предназначенного для высокотемпературного окисления метана в каталитических камерах сжигания газовых турбин [1,2].

Изучено влияние паров воды и SO<sub>2</sub> в составе реакционной метано-воздушной смеси на стабильность Pt-Pd катализаторов на основе гексаалюмината марганца. Показано, что при соотношении Pt/Pd = 0.25, стабильность катализаторов вырастает без заметного падения активности в окислении метана. Применение методов РФА, ИКС, РФЭС, H<sub>2</sub>-ТПВ, O<sub>2</sub>-ТПР и ДТА позволило показать, что увеличение активности при высоких температурах обусловлено формированием на поверхности катализаторов частиц PdO. Однако PdO, как известно [3], обладает меньшей стабильностью в присутствии паров воды по сравнению с металлическим палладием. В случае Pt-Pd катализаторов на основе гексаалюмината марганца, устойчивость к наличию паров воды в реакционной смеси определяется формированием металлических частиц, состоящих из сплава Pt-Pd.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-05459).

### Литература

- [1] L.D. Pfefferle, W.C.L.D. Pfefferle, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1987, **29**, 219.
- [2] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, et.al. In: I. Gurrappa (ed) *Gas Turbines*, Chapter 4, P. 79-108.
- [3] L. Pfefferle, *Appl.Catal. A* 2001, **216**, 209.

## НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ РФЭС

Низовский А.И.<sup>1,3</sup>, Калинин А.В.<sup>1</sup>, Бельская О.Б.<sup>2,3</sup>, Кошевой Е.И.<sup>1</sup>,  
Микенас Т.Б.<sup>1</sup>, Бухтияров В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
просп. Академика Лаврентьева, 5. E-mail: [alex niz@inbox.ru](mailto:alex niz@inbox.ru)

<sup>2</sup>Институт проблем переработки углеводородов, Омск

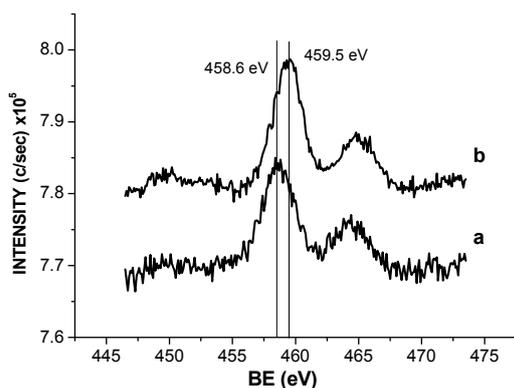
<sup>3</sup>Омский государственный технический университет, Омск

Одним из наиболее востребованных физических методов, позволяющих изучать электронное состояние активных центров катализаторов, является метод РФЭС. Однако, существует принципиальное ограничение его использования для восстановленных систем, связанное с необходимостью переноса образцов в спектрометр через атмосферу. Другим важным ограничением его использования для исследования платиновых катализаторов на алюминий-содержащих носителях является наложение спектральной линии Al2p носителя и самой интенсивной линии платины Pt4f.

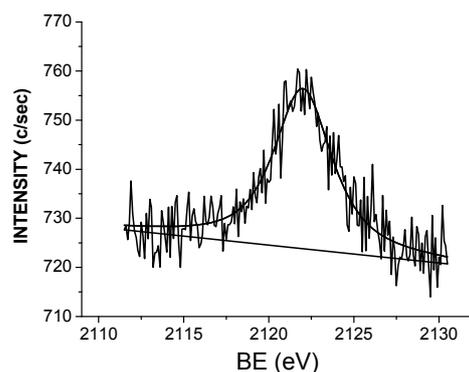
В данной работе обсуждаются результаты экспериментов, проведенных при наличии специальной системы загрузки образцов в инертной сухой атмосфере, а также полученные при переходе на более жесткий источник рентгеновского излучения AgL $\alpha$  по сравнению с традиционными AlKa и MgKa. Более высокая энергия возбуждения ( $h\nu = 2983.4$  эВ) дает возможность получать спектры линии Pt3d, положение которой в энергетическом диапазоне E<sub>св.</sub>(Pt<sup>0</sup>)=2121.8 эВ не совпадает с линиями алюминия.

При исследовании систем, активно взаимодействующих с атмосферными газами (кислородом и парами воды), возможности РФЭС весьма ограничены. Работа с такими материалами требует наличия специальных камер с контролируемой инертной атмосферой glove box, а перенос образцов в спектрометр для исследования представляет собой самостоятельную проблему, т.к. обычные коммерческие приборы предполагают загрузку образцов при контакте с атмосферными газами. В данной работе образцы загружались в спектрометр с использованием специально сконструированного узла пристыкованного к XPS спектрометру SPECS.

Были исследованы катализаторы с низкой концентрацией нанесенного титана (атомное отношение  $Ti/Mg = 0.02$ ). При этом спектры записывались дважды (исходного образца и после воздействия атмосферы). Как видно из спектров района  $Ti2p$  (рис. 1) в исходном состоянии степень окисления титана соответствовала (+3), после окислительной обработки поверхность образца соответствовала  $Ti(+4)$ .



**Рис. 1.** Спектр РФЭС нанесенного титана



**Рис. 2.**  $Pt3d_{5/2}$  спектр  $Pt/MgAlO_x$  (2 % wt. Pt)

На рис. 2 представлен спектр района  $Pt3d_{5/2}$  нанесенного катализатора  $Pt/MgAlO_x$  с содержанием платины ~2 % (вес.). Спектр был получен с использованием монохроматического излучения линии  $AgL\alpha$ . Особенностью данного спектрального региона является то, что энергии связи линий носителя существенно отличаются от энергии связи  $Pt3d_{5/2}$  и не затрудняют идентификацию электронного состояния платины. Дополнительным преимуществом излучения линии  $AgL\alpha$  является возможность использования линии  $Al1s$  в качестве внутреннего стандарта при исследовании платиновых катализаторов на алюминий-содержащих носителях.

## Выводы

Показано, что использование glove box, разработанного в ИК СО РАН, позволяет эффективно исследовать нанесенные Ziegler-Natta катализаторы.

Излучение линии  $AgL\alpha$  имеет существенные преимущества по сравнению с традиционными источниками  $AlK\alpha$  и  $MgK\alpha$  при изучении систем  $Pt/MeAlO_x$ .

Выполнение работы финансировалось Грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-5340.2014.3).

## **ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ**



## НОСИТЕЛИ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Абдюшев Р.Р.<sup>1</sup>, Хамзин Ю.А.<sup>1</sup>, Каримова А.Р.<sup>1</sup>, Хакимов В.Н.<sup>1</sup>,  
Дойницына Л.С.<sup>1</sup>, Ипатова Е.А.<sup>1</sup>, Рахимов М.Н.<sup>1</sup>, Теляшев Э.Г.<sup>2</sup>,  
Давлетшин А.Р.<sup>1,2</sup>, Шириязданов Р.Р.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
ул. Космонавтов, 1, Уфа, [arr88@inbox.ru](mailto:arr88@inbox.ru)

<sup>2</sup>ГУП «Институт нефтехимпереработки», ул. Инициативная, 12, Уфа

Монтмориллонит является основным компонентом бентонитовых глин – природных алюмосиликатов. Это слоистый минерал с расширяющейся решеткой, его кристаллические и структурные характеристики варьируют в исключительно большом диапазоне [1]. Возможность химического модифицирования позволяет широко регулировать кислотно-основные свойства поверхности, а также закреплять на ней соединения переходных металлов, которые «сшивают» подвижные слои монтмориллонита, образуя межслоевые мостики, и выполняют, роль активного центра в превращении углеводородов: крекинге, изомеризации, алкилировании и др.

Высокие значения удельной поверхности и объема пор, моноразмерность первичных частиц кислотно-активированных монтмориллонитов позволяют использовать их для синтеза композиционных наноматериалов, которые занимают промежуточное положение между микро- (<0,7 нм) и мезо- (3,0-5,0 нм) пористыми традиционными синтетическими носителями (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.) [2].

Были приготовлены функциональные наноструктурированные носители на основе кислотно-активированного монтмориллонита и оксинитрата циркония. Формирование наноструктуры будущего носителя производили обработкой серной кислотой монтмориллонита при температуре 20-40 °С в течении 4 часов, с последующей формовкой и сушкой при температуре 110 °С. Оксид циркония вводили методом пропитки, после промывали водным раствором аммиака при pH > 10 и дистиллированной водой, сушили при температуре 110-150 °С и прокаливали при 300 °С. Прокаливание при данной температуре приводит к прочному связыванию оксида циркония с поверхностью слоев монтмориллонита.

Полученный носитель формовали вместе с поликатион-декаатионированной формой цеолита типа Y и испытывали в процессе алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией. В сравнении с цеолитным катализатором содержащем гидроксид алюминия было достигнуто увеличение ресурса действия катализатора, что связано, скорее всего, с подавлением побочных реакций протекающих на поверхности гидроксида алюминия.

### **Литература**

- [1] Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. // Киев: Наукова думка, 1966, 132 с.
- [2] Финевич В.П., Алерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2007, т.51, №4, с. 69-74.

## КИНЕТИКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ИНДИКАТОРОВ НА МЕЗОПОРИСТЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ ДИОКСИДА ТИТАНА МОДИФИЦИРОВАННОГО $Al^{3+}$ , $Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ ИЛИ $Ni^{2+}$

**Беликов М.Л., Седнева Т.А., Локшин Э.П.**

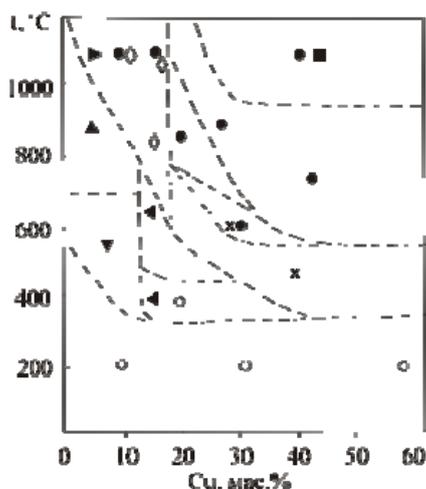
*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН)  
Апатиты Мурманской обл., Академгородок, д. 26а,  
e-mail: [belikov@chemy.kolasc.net.ru](mailto:belikov@chemy.kolasc.net.ru)*

Ширина запрещенной зоны (ШЗЗ)  $TiO_2$  (3.1 эВ) определяет его фотокаталитическую активность (ФКА) лишь в УФ-диапазоне. Ранее разработанные составы композитов на основе  $TiO_2$  допированного катионами  $Nb^{5+}$  или  $W^{6+}$  проявляют ФКА в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра [1].

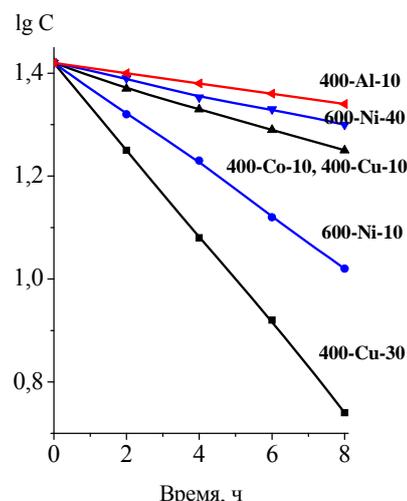
С целью создания более доступных фотокатализаторов, активных в видимом спектральном диапазоне, синтезированы композиты на основе  $TiO_2$ , допированные катионами  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  или  $Ni^{2+}$  (в интервале допирования 0.5÷40 мас. %) по методике [2] в процессе низкотемпературного щелочного ( $NH_4OH$  или  $NaOH$ ) гидролиза солей  $Ti$  и допантов с последующей термообработкой осадков (80-1150 °С). Исходили из предположения, что ШЗЗ допирующих оксидов (2.5, 0.7, 0.6-2 и 1.8 эВ соответственно) будет способствовать снижению и ШЗЗ композитов. Синтезированные продукты охарактеризованы методами РФА, ИКС, БЭТ, термического анализа и РЭМ. Их большая часть представляет собой полифазные мезопористые наноккомпозиты с более высокой ФКА относительно коммерческого P25 (Degussa), даже при облучении светом с  $\lambda \geq 700$  нм [3,4], что соответствует ШЗЗ  $\leq 1.85$  эВ. При этом ФКА композитов находится в сложной зависимости от их структуры и текстуры, формируемых условиями синтеза: состав, температура термообработки. Наибольшим структурным и текстурным разнообразием отличаются  $Ni$  и  $Cu$ -допированные композиты, полученные в среде  $NaOH$  (рис. 1).

Кинетика деградации метиленового синего (МС) (рис. 2), судя по множеству прямых в полулогарифмической зависимости остаточной концентрации красителя  $C_t$  в растворе от времени, весьма удовлетворительно описывается уравнениями первого порядка:  $\lg C_t = -kt + \lg C_0$ . Наклон кривых характеризует повышение скорости фотокатализа в ряду: 400-Cu-30 > 600-Ni-10 > 400-Cu-10 >

600-Ni-40 > 400-Al-10. Каждый из образцов представляет собой наиболее эффективные составы соответствующего допирования.



**Рис. 1.** Фазовый состав Cu-модифицированных порошков диоксида титана, обработанных при температурах до 1150 °С; фазы: о – рентгеноаморфная, х - анатаз, • - рутил, ▼ -  $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ , ▲ -  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , ► -  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , ◆ -  $\text{Na}_8\text{Ti}_4\text{O}_8$ , ◀ -  $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ , ◇ -  $\text{NaTi}_2\text{O}_4$ , □ -  $\text{CuO}$ , ■ -  $\text{Cu}_3\text{TiO}_4$



**Рис. 2.** Кинетика деградации МС в суспензиях синтезированными композитами при облучении видимым светом (Маркировка - образец 400-Al-10 прокален при 400 °С и содержит 10 мас. % Al и т.п.)

В равных условиях (степень допирования и термообработка) ФКА синтезированных композитов убывает в ряду допирующих металлов Cu – Ni – Co – Al. При этом наиболее активными являются условные системы Ti–O–Cu или Ti–O–Ni, содержащие кристаллические формы оксидов титана и допанта. Образцы системы Ti–O–Cu(Ni): 400-Cu-30, 600-Cu-30, 600-Ni-10 превосходят по своим фотокаталитическим и свойствам и спектральному расширению образцы системы Ti–O–Cu(Ni)–Na: 400-Cu-10 и 600-Cu-10.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ ФИП РАН № 8 и № 24, а также гранта НШ 487. 2014.3.

### Литература

- [1] Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, М.Л. Беликов, В.Т. Калинин // *ДАН*, 2012. Т.443. № 2. С. 195-197.
- [2] Патент РФ № 2435733. Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана / Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Калинин В.Т. Оpubл. 10.12.2011. Бюл. № 34.
- [3] Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, М.Л. Беликов, В.Т. Калинин // *ДАН*. 2012. Т. 447. № 5. С. 523-526.
- [4] Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, М.Л. Беликов // *НМ*. 2014. № 11. С.1195-1204.

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И МОДИФИЦИРОВАННОГО НАФЕНА

Галиуллин А.Н.<sup>1,2</sup>, Бравая Н.М.<sup>2</sup>, Файнгольд Е.Е.<sup>2</sup>, Панин А.Н.<sup>2</sup>,  
Саратовских С.Л.<sup>2</sup>, Васильев С.Г.<sup>2</sup>, Дремова Н.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва,  
Ленинские горы, д. 1, стр. 51, e-mail: [19gan91@mail.ru](mailto:19gan91@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Московская область,  
Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1

К настоящему времени распространенным способом улучшения характеристик полиолефиновых материалов (физико-механических, барьерных, теплофизических) является введение неорганических нанонаполнителей (в основном, слоистых силикатов и графита) в полимерную матрицу. Однако для получения гибридных материалов с этими наполнителями требуется решение не всегда простых задач, связанных с самим созданием наночастиц, достижением высокой степени дисперсности и однородности их распределения в полимерной матрице. На наш взгляд, перспективным нанонаполнителем является Нафен (Nafen™,  $\gamma$ -форма  $Al_2O_3$ ), коммерчески доступный наполнитель, который представляет собой новый наноматериал, состоящий из волокон диаметром 7-9 нм и длиной до 100 нм. Наночастицы Нафена, как и все наночастицы в целом, склонны к ассоциации, приводящей к образованию макроразмерных “жгутов”. Однако меньшая удельная поверхность волокон по сравнению с пластинами дает возможность успешного создания более однородных и стабильных суспензий нановолокон. Многообразие методов модифицирования поверхности  $Al_2O_3$  создает возможности управления совместимостью с полимерной матрицей, а, значит, и свойствами получаемых полиолефиновых нанокompозитов.

Основные экспериментальные результаты работы:

1. Определены условия ультразвукового воздействия для получения стабильных наноразмерных суспензий Нафена в толуоле (данные СЭМ).
2. Проведена модификация Нафена винилтриметоксисиланом. Анализ образцов (твердофазный ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{27}Al$ ,  $^{29}Si$  и ИК) показал наличие двойных связей  $C=C$  и силанольных и силановых группировок закрепленного модификатора.

3. Синтез нанокомпозитов проведен путем сополимеризации этилена с пропиленом *in situ* на гомогенной каталитической системе  $\text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2/$  изобутилкалюмоксан в присутствии нано суспензии модифицированного Нафена. Получены сополимеры с содержанием нафена 0.005, 0.13, 0.3 и 3 масс. %. Методами ПЭМ и СЭМ показано, что частицы модифицированного Нафена распределены в полимерной матрице в виде отдельных частиц или в виде небольших ассоциатов, что указывает на совместимость нанонаполнителя с полимерной матрицей.

4. Полученные сополимеры охарактеризованы различными методами (ИК, ГПХ, ДМА, ДСК, ТГА, и т.д.). Наиболее интересным наблюдением является достаточно высокий рост температуры термоокислительной деструкции сополимеров на 20-30 °С при содержании нанонаполнителя 0.3-3 мас. %. Наличие наночастиц нафена не изменяет физико-механические характеристики наполненных эластомеров по сравнению с сополимерами без наполнителя.

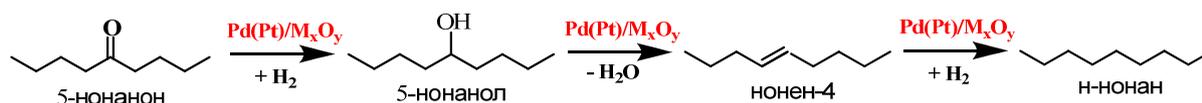
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-03-02307-а, 13-03-01281-а).

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ Pd И Pt КАТАЛИЗАТОРОВ В ВОССТАНОВЛЕНИИ C=O ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Гуляева Ю.А., Симонов М.Н., Просвирин И.П., Демидова Ю.С.,  
Симакова И.Л.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [simakova@catalysis.ru](mailto:simakova@catalysis.ru)

Перспективным направлением создания альтернативного топлива из производных возобновляемого растительного сырья, является деоксигенирование кетонов, полученных конденсацией кислот растительного происхождения. Восстановление карбонильной группы представляет собой сложный процесс, в ходе которого происходит последовательное гидрирование связи C=O на металле, затем дегидратация с участием кислотных центров носителя с последующим гидрированием C=C связи на металле [1-3]. В соответствии с этим каталитическое гидрирование 5-нонанона в *n*-нонан, по-видимому, протекает через образование промежуточного спирта 5-нонаноло, последующая дегидратация которого в нонен-4 и гидрирование образовавшейся двойной C=C связи приводит к получению насыщенного углеводорода C<sub>9</sub>, *n*-нонана (Рис. 1).



**Рис. 1.** Схема каталитического гидрирования 5-нонанона в *n*-нонан

Работа направлена на изучение влияния параметров синтеза нанесенных нанодисперсных частиц металлов Pd и Pt на каталитические свойства в реакции гидрирования 5-нонанона в *n*-нонан.

В ходе работы была приготовлена серия катализаторов 2 % Pt/ZrO<sub>2</sub> и 2 % Pd/ZrO<sub>2</sub> с разным размером частиц активного компонента 1,1; 1,7; 2,1, 2,9 нм и исследована каталитическая активность образцов в зависимости от размера частиц [4]. Найдены оптимальные условия синтеза Pd и Pt катализаторов и размерный эффект в реакции гидрирования C=O группы в исследуемом диапазоне дисперсности. Исследована стабильность катализаторов в течение 9 часов работы. Показано, что для всех образцов

наблюдалась зависимость конверсии 5-нонанона и селективности образования *n*-нонанона от дисперсности Pd и Pt катализаторов. С уменьшением размера частиц металла наблюдалось увеличение конверсии 5-нонанона и селективности образования *n*-нонанона, при этом образцы проявляли близкую удельную активность (Таблица 1).

Таким образом, установлено, что восстановление С=О групп является структурно-нечувствительной реакцией в присутствии изученных катализаторов. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с классическими представлениями о структурной нечувствительности реакций гидрирования и находят экспериментальное подтверждение при исследовании размерного эффекта в реакциях гидрирования карбонильной группы в присутствии катализаторов, содержащих металлы платиновой группы, нанесенные на оксидные носители [4-6]. Методами ПЭМ, РФЭС проведено исследование катализаторов до и после реакции, установлены причины дезактивации.

**Таблица 1.** Удельная каталитическая активность (УКА) катализаторов Pd/ZrO<sub>2</sub> в реакции гидрирования 5-нонанона. Условия реакции: T = 543 К, P = 6 атм, τ = 1,25 с, концентрация 5-нонанона = 10-12 об. % в гексане

Катализатор	d <sub>Pd</sub> , нм	УКА, моль кетона (моль Pd·с) <sup>-1</sup>
Pd/ZrO <sub>2</sub>	1,1	1,1·10 <sup>-2</sup>
Pd/ZrO <sub>2</sub>	1,7	9,7·10 <sup>-3</sup>
Pd/ZrO <sub>2</sub>	2,1	9,7·10 <sup>-3</sup>
Pd/ZrO <sub>2</sub>	2,9	1,2·10 <sup>-2</sup>

Работа выполнена при поддержке проекта базового бюджетного финансирования № V.46.4.4. Оптимизацию методики синтеза катализаторов осуществляли при поддержке гранта РФФИ № 15-03-09329.

## Литература

- [1] J.C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J.A. Dumesic *et al.*, *Green Chem.* 2010, **12**, 574-577.
- [2] M. Glinski, J. Kijenski, *React. Kinet. Catal. Lett.* 2000, **69**, 123-128.
- [3] Yu.A. Zaytseva, V.N. Panchenko, M.N. Simonov *et al.*, *Topics in Catalysis* 2013, **56**, 846-855.
- [4] B. Sen, M.A. Vannice, *J. Catal.* 1988, **113**, 52-71.
- [5] S.-E. Park, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004, **153**, 169-172.
- [6] F. Rositani, S. Galvagno, Z. Poltarzewski *et al.*, *J. Chem. Techn. Biotech.* 2007, **35**, 234-240.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ ZSM-5 И БЕТА В РЕАКЦИИ СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-БУТЕНОВ В ИЗОБУТЕН

Залялиев Р.Ф., Ламберов А.А., Мухамбетов И.Н.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, [zalyaliev.r@gmail.com](mailto:zalyaliev.r@gmail.com)

Скелетной изомеризации н-бутенов уделяется большое внимание в связи с практическим интересом к процессам получения изобутена – мономера в производстве синтетических каучуков. На настоящий момент в нашей стране промышленное применение имеет алюмооксидный катализатор (на ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Катализатор эксплуатируется в следующих условиях: температура – 520-560 °С, мольное отношение сырье : пар – 1:(4÷8), объемная скорость подачи сырья – 200 ч<sup>-1</sup>, регенерация водяным паром с последующим окислительным выжигом при температуре 450-560 °С. В этих условиях конверсия н-бутенов составляет 31 %, селективность – 88 %.

В то же время известно [1,2], что цеолитсодержащие катализаторы проявляют высокую активность (> 70 %) в реакции скелетной изомеризации при более низких температурах (400-450 °С), однако характеризуются низкой первоначальной селективностью (< 50 %). Целью данной работы является исследование высококремнистых цеолитов ZSM-5 и beta в реакции скелетной изомеризации н-бутенов в изобутен с использованием смеси водяного пара и промышленной бутан-бутеновой фракции.

Были проведены испытания каталитической активности цеолитов ZSM-5 и beta в реакции скелетной изомеризации. Методами низкотемпературной адсорбции азота, температурно-программируемой десорбции аммиака изучено изменение текстурных и кислотных характеристик исследованных образцов. Установлено, что в зависимости от концентрации кислотных центров, цеолиты подвергаются или значительному зауглероживанию, или интенсивно катализируют крекинг углеводородов. Решающую роль в увеличении выхода изобутена, предположительно, играет рост влияния стерического фактора вследствие накопления коксовых отложений.

### Литература

[1] Van Donk S., Bitter J.H., de Jong K.P. // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 212. P. 97.

[2] Butler A.C., Nicolaidis C.P // Catal. Today. 1993. Vol. 18. P. 443.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТИТАН-ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ковалева Н.Ю., Гаврилов Ю.А., Недорезова П.М., Аладышев А.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,  
Москва, ул. Косыгина, д.4, [aladyshev@chph.ras.ru](mailto:aladyshev@chph.ras.ru)*

С целью получения изотактического полипропилена (ИПП), обладающего улучшенными физико-механическими свойствами, синтезированы биметаллические металлокомплексные катализаторы на основе Ti и V, которые сочетают преимущества монометаллических титановых и ванадиевых катализаторов. В качестве основы для создания биметаллических катализаторов был выбран высокоактивный микросферический  $TiCl_3$ . Условия синтеза такого  $TiCl_3$  позволяют получать катализатор с достаточно высокой удельной поверхностью (130-150  $m^2/g$ ) и хорошо развитой пористой структурой (объем пор 0,14  $cm^3/g$ ), которая образуется в результате удаления из кристаллической решетки соединений алюминия при комплексообразовании с электронодонором. За счет адсорбции паров  $VCl_4$  в порах синтезированы биметаллические катализаторы с различным содержанием ванадия. Наличие кристаллической фазы  $VCl_3$  в катализаторе подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Установлены кинетические закономерности полимеризации пропилена на таких катализаторах. Показано, что введение в катализатор на основе  $TiCl_3$  соединения ванадия до 6,7 % масс. приводит к уменьшению молекулярной массы ИПП и повышению содержания в нем атактической фракции. Синтезированный на биметаллических катализаторах ИПП обладает повышенной морозостойкостью. При увеличении содержания ванадия с 0,7 до 6,7 % масс. морозостойкость увеличивается с -7 °С до -19 °С.

Полученные результаты легли в основу разработки биметаллических титан-ванадиймагниевого катализаторов. Их использование является перспективным как для синтеза ИПП с улучшенными эксплуатационными свойствами, так и для синтеза сополимеров пропилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 13-03-00948а

## ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНЕСЁННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мешкова И.Н.<sup>1</sup>, Гринев В.Г.<sup>1</sup>, Никашина В.А.<sup>2</sup>, Ковалева Н.Ю.<sup>1</sup>,  
Ушакова Т.М.<sup>1</sup>, Киселёва Е.В.<sup>1</sup>, Ладыгина Т.А.<sup>1</sup>, Новокшонова Л.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,  
Москва, e-mail: [meshkova.in@yandex.ru](mailto:meshkova.in@yandex.ru)

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук, Москва

Синтетические цеолиты, благодаря большому разнообразию их структурных форм и составов, способности адсорбировать ионы, кластеры и комплексы переходных металлов, термической и механической устойчивости, представляют интерес как потенциальные носители для гетерогенизации катализаторов полимеризации олефинов. Широко распространенные в мире цеолитсодержащие туфы из-за больших запасов в природе и низкой себестоимости могут быть использованы для создания полимерных композиционных материалов.

Разработанным ранее методом [1], в реакции алюминийалкилов  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$  и  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  с водой, содержащейся во внутрикристаллических полостях и на внешней поверхности цеолитов [ $\text{NaY}$  ( $\text{Si}/\text{Al}=5$ ),  $\text{HZSM-5}$  ( $\text{Si}/\text{Al}=17$  и  $34$ ),  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$  ( $\text{Si}/\text{Al}=32$ ),  $\text{NaZSM-5}$  ( $\text{Si}/\text{Al}=42$ ),  $\text{ZSM-12}$  ( $\text{Si}/\text{Al}=29.1$ ),  $\text{BEA}$ , морденит  $\text{Na}^+$ , клиноптилолитсодержащий туф], синтезированы закрепленные алкилалюмоксаны, с которыми затем получены активные в полимеризации этилена и пропилена иммобилизованные комплексы цирконоценов  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{rac-[1-(9-}\eta^5\text{-Flu)-2-(5,6-cyclopenta-2-Me-1-}\eta^5\text{-Ind)C}_2\text{H}_4\text{]ZrCl}_2$ ) и хлоридов ванадия,  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{VCl}_4$ . Установлено, что природа цеолитового носителя (величина отношения  $\text{Si}/\text{Al}$ , структура цеолитного каркаса, природа катионов, встроенных в решётку цеолита, содержание цеолитной воды) влияет на процесс формирования закреплённых алкилалюмоксанов и гетерогенизацию цирконоценов, определяет каталитические свойства иммобилизованных систем (цеолит- $\text{H}_2\text{O}$ )/ $\text{AlR}_3/\text{Zr}$ -цен в полимеризации олефинов. Наибольшей каталитической активностью (близкой к активности

аналогичных гомогенных Zr-ценовых катализаторов) обладают катализаторы, полученные на цеолитах Na-формы. Установленные кинетические закономерности полимеризации этилена и пропилена с нанесенными Zr-ценовыми катализаторами (экстремальная зависимость активности катализатора от содержания на его поверхности переходного металла, положительный температурный коэффициент скорости полимеризации, порядок скорости полимеризации по концентрации мономера) являются общими для иммобилизованных металлоорганических катализаторов. Сравнение свойств полимерных продуктов, ПЭ и ПП, полученных на нанесенных на цеолиты и гомогенных Zr-ценовых катализаторах, свидетельствует о том, что в системах (цеолит-Н<sub>2</sub>O)/AlMe<sub>3</sub>-Zr-цен в отсутствие свободного MAO и других алюминийорганических сокатализаторов полимеризация протекает на носителе и переход активных центров в раствор маловероятен.

В полимеризации этилена на поверхности каталитически активированных тонкодисперсных природных цеолитов с размером частиц от 5 до 60 мкм синтезированы композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена (ММ более  $1 \times 10^6$ ). Композиции СВМПЭ с содержанием 30-40 мас. % природного цеолита имеют повышенный (по сравнению с ненаполненным СВМПЭ) модуль упругости, сочетают высокие износостойкие свойства с низким коэффициентом трения [2]. По своим трибологическим характеристикам они не уступают лучшим износостойким материалам.

На основе тонкодисперсного клиноптилолитсодержащего туфа, модифицированного водонепроницаемым полиэтиленовым покрытием, разработан органоминеральный сорбент, пригодный для решения экологических проблем, связанных с очисткой природной воды и сточных вод от радионуклидов цезия и стронция, от тяжелых металлов и аммония, осуществляемой как в статических, так и динамических режимах [3]. Аналоги таких сорбентов неизвестны.

## Литература

- [1] И.Н. Мешкова, Т.М. Ушакова, И.Л. Дубникова, АС СССР 1066193, Бюлл. изобр., 1985, 11, с.199.
- [2] Т.М. Ушакова, И.Н. Мешкова, *Высокомолек. соедин.* Сер. А 1998, **40**, 1092.
- [3] И.Н. Мешкова, В.А. Никашина, Л.А. Новокшонова, RU 2284857, В 01J20/16, 03.08.2005.

Авторы благодарят проф. З.Р. Исмагилова и С.А. Скорникову за предоставление образцов цеолитов.

## ВЛИЯНИЕ ПОСТСИНТЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕОЛИТА ТИПА MFI РАСТВОРАМИ ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА МОЛИБДЕН-ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ В РЕАКЦИИ АРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА

Михайлов С.А., Кустов Л.М.

*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва,  
Ленинский проспект, д.47, [serega.mikhailov@mail.ru](mailto:serega.mikhailov@mail.ru)*

Неокислительная ароматизация метана является одним из перспективных процессов прямой переработки природного и попутного нефтяного газа, главным компонентом которых является метан. Метан рассматривается как альтернативный источник получения ароматических углеводородов от бензола до метил-нафталина включительно. Лучшими катализаторами этого процесса на сегодняшний день являются металл-цеолитные системы на основе цеолита типа MFI, в частности ZSM-5 [1]. Именно структура металл-цеолитных систем обеспечивает стабилизацию ионов переходных металлов [2]. Известно, что отношение Si/Al играет важную роль в каталитических превращениях углеводородов [3]. Максимум каталитической активности в реакции ароматизации метана достигается при приблизительном соотношении Si/Al около 15-20 [4]. Ряд исследователей считают, что скорость образования ароматических углеводородов увеличивается с ростом Si/Al от 14 до 28 и снижается при Si/Al = 54 [5]. Деалюминирование исходного цеолита в растворах солей [6], кислот [7,8] и токе водяного пара [9] способствует повышению атомного отношения Si/Al вследствие удаления части алюминия, что сопровождается изменением числа и силы брэнстедовских кислотных центров (БКЦ). В то же время постсинтетические гидротермальные обработки цеолитов позволяют увеличить объем мезопор, что благоприятствует массопереносу продуктов реакции и способствует снижению селективности коксообразования [10].

Нами исследовано деалюминирование цеолита типа MFI (ZSM-5) путем гидротермальной обработки водными растворами фторида алюминия различными концентрациями, а также путем варьирования условий постобработки: температуры и длительности. В результате обработки водными растворами фторида алюминия установлено увеличение общего объема мезопор, при этом степень кристалличности снижается незначительно.

Методом рентгенофазового анализа показано увеличение модуля цеолита вследствие его деалюминирования. Также при этом наблюдается снижение брэнстедовской кислотности образцов. Установлено, что наиболее оптимальными условиями постсинтетической обработки цеолита ZSM-5 является его обработка водными растворами фторида алюминия в течение 5 ч при 80 °С.

Модифицированные посредством обработки водными растворами фторида алюминия цеолиты использовали для приготовления катализаторов неокислительной ароматизации метана. Определено влияние постсинтетической обработки цеолита растворами фторида алюминия на свойства молибден-цеолитного катализатора, приготовленного методом механического смешения порошка цеолита с оксидом молибдена и последующим прокаливанием, и на его поведение в реакции ароматизации метана.

Образцы катализаторов ароматизации метана, приготовленные на основе цеолитов, обработанных водными растворами фторида алюминия, имеют более высокие показатели работы в сравнении с катализатором на основе коммерческого ZSM-5. Деалюминирование цеолитного носителя водными растворами фторида алюминия способствует повышению конверсии метана на катализаторах, увеличивает выход ароматических углеводородов и селективность их образования. Ввиду частичного удаления брэнстедовских кислотных центров снижается интенсивность коксообразования на катализаторах, вследствие чего повышается стабильность их работы.

## Литература

- [1] Н.А. Мамонов, Е.В. Фадеева, Д.А. Григорьев, *Успехи химии*, 2013, 82, **6**, 567.
- [2] S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, *Kinet. Catal.* 2000, **41**, 132.
- [3] R. Ohnishi, S. Liu, Q. Dong, *J. Catal.* 1999, **182**, 92.
- [4] S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* 1999, **181**, 175.
- [5] A. Sarioglan, O.T. Savasci, A. Erdem-Senatalar, *J. Catal.* 2007, **246**, 35.
- [6] R. Lopez-Fonseca, B. de.Rivas, J.I.Gutierrez-Ortiz, *Surf. Sci. Catal.* 2002, **144**, 717.
- [7] N. Katada, Y. Kageyama, K. Takahara, *J. Mol. Catal. A* 2004, **119**, 211.
- [8] A. Sarioglan, A. Erdem-Senatalar, O.T. Savasci, Y.B. Taarit, *J. Catal.* 2004, **226**, 210.
- [9] Y. Lu, D. Ma, Z. Xu, Z. Tian, X. Bao, *Chem. Com.* 2001, **20**, 2048.
- [10] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, *Appl. Catal. A* 2001, **219**, 33.

## ФЕРРИТОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ МАТРИЦЕЙ

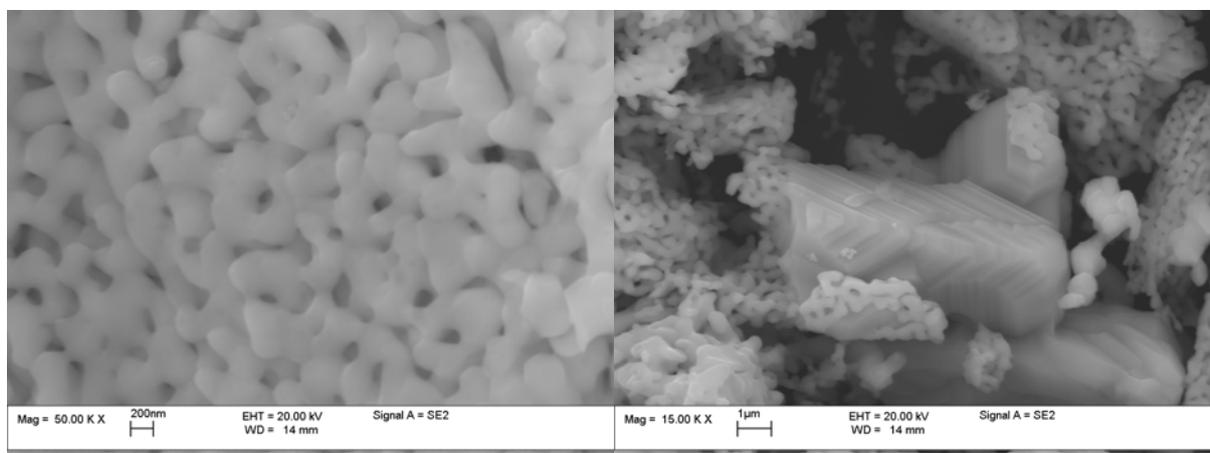
Петров А.Ю.<sup>1</sup>, Сеницин С.А.<sup>1</sup>, Нефёдова Н.В.<sup>1</sup>, Кнотько А.В.<sup>2</sup>,  
Михайличенко А.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9, [chemset@mail.ru](mailto:chemset@mail.ru);

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Авторами разработан, синтезирован и успешно испытан многофункциональный катализатор, полученный в процессе термолиза органических солей ряда металлов – Fe, Mn, Ni, Co, Zn. Известно, что термолиз солей в контролируемой атмосфере применяется для получения высокочистых и высокодисперсных металлов и их оксидов; сперва формируется находящийся в неустойчивом равновесии твердый раствор внедрения, состоящий из простых, двойных и сложных оксидов, постепенно он деградирует до простых оксидов или металлов, в зависимости от условий термолиза. Судя по данным РЭМ, часто имеет место наследование структуры прекурсоров. Авторами исследованы закономерности формирования твердых растворов внедрения, их объемной и структурной модификации, на примере термолиза промотированных оксидов железа, промоторы приведены ранее. Смесь солей (железо:промотор(ы) = 4:1 масс.) подвергали термолизу от 1 до 24 ч при  $t = 200 \div 1500$  °С. Введение в состав шихты флюсов (солей аммония) позволяет сместить равновесие в сторону сложных оксидов, что подтверждено РЭМ, РФА и элементным анализом для агломератов размером от 120 мкм, при этом формируются открытопористые дендритоподобные структуры (Рис.1), не наследующие строение прекурсоров. Для сравнения, термолиз исследуемых систем проводили в инертной атмосфере, что не привело к формированию требуемых структур. Дериватографический анализ позволил установить температуры, критические для фазо- и структурообразования, их учитывали при выборе флюсов. Поведение описанной оксидной системы позволяет рассматривать ее как наноструктурированный (размер пор – менее 100 мкм) ВПЯМ, и как открытопористый неорганический полимер. Увеличение доли флюсов и усложнение их состава препятствуют переокислению продукта и не только смещают равновесие в сторону двойных и сложных оксидов, но и позволяют регулировать интенсивность роста дендрита, форму и размер пор, а

также ведут к самоупорядочиванию структуры частиц с одновременным усложнением их формы, модульность становится более отчетливой, что зафиксировано РЭМ для нескольких десятков испытанных систем. На рис. 2 видны локальные включения ферритов со структурой шпинели. Образцы катализатора с размером агломератов от 120 мкм до 5 мм были испытаны на опытно-промышленной проточной установке каталитической конверсии, где обеспечили эффективную детоксикацию парогазовых смесей, имитирующих дымовые газы установки каталитического крекинга и аналоги. Конверсия СО до СО<sub>2</sub> по «сухому» способу при  $t = 200\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в режиме псевдооживленного слоя наблюдалась во всем указанном интервале с различной эффективностью, и свыше 500 °С носила количественный характер (концентрация СО на выходе была ниже предела обнаружения хроматографа,  $<1\cdot 10^{-3}$  об. %). Ферритосодержащие образцы показали бóльшую степень конверсии по сравнению с двойными оксидами, скорость их выхода на конверсионный максимум после перерыва в работе была существенно выше. Структурные особенности полученных катализаторов, включая дисперсность и пористость, не позволили объективно оценить удельную поверхность традиционным методом термодесорбции азота, что позволяет предположить высокую концентрацию активных центров на всей поверхности дендрита, а каждый агломерат целесообразно рассматривать в качестве совокупности нанореакторов. Удовлетворительные значения удельной поверхности были получены при снижении температуры обжига до 400 °С и времени термолиза до 2 часов, что для систем Fe-Co-Ce-K, позволило получить эффективный катализатор для синтеза аммиака на уже существующей платформе.



**Рис. 1.** Дендритоподобная структура

**Рис. 2.** Агломераты с включениями феррита.

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

**Ришина Л.А.<sup>1</sup>, Лалаян С.С.<sup>1</sup>, Крашенинников В.Г.<sup>1</sup>, Kissin Y.V.<sup>2</sup>**

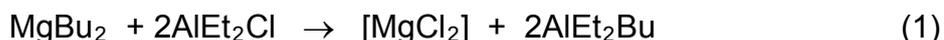
<sup>1</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4, [rishina@polymer.chph.ras.ru](mailto:rishina@polymer.chph.ras.ru)*

<sup>2</sup>*The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology, Rutgers, Piscataway, NJ 08854, USA*

Аморфный атактический полипропилен (АПП) используют для изготовления строительных клеев, замазок, уплотняющих мастик, дорожных покрытий и липких пленок. АПП является побочным продуктом при производстве изотактического ПП, его также синтезируют с помощью металлоценовых или постметаллоценовых комплексов, активированных полиметилалюмоксаном. Мы предлагаем новую каталитическую систему для получения АПП на основе  $Ti(Oi-Pr)_4$ . Сочетание  $Ti(Oi-Pr)_4$  с  $AlEt_2Cl$ , который является стандартным сокатализатором для катализаторов Циглера-Натта, не проявляет никакой активности в реакции полимеризации пропилена. Однако добавление к этой композиции  $MgBu_2$  при мольном отношении  $[AlEt_2Cl]:[MgBu_2] \sim 3$  приводит к образованию очень активного катализатора: выход ПП при 30, 40 и 50 °С в жидком мономере составил 2250, 5000 и 9700 кг/мольTi, соответственно. Полученные полимеры с средневесовой молекулярной массой ( $M_w$ ) 50000-100000 представляют собой преимущественно аморфные материалы. Содержание кристаллических фракций, не растворимых в кипящем гептане, не превышает 15 %, а их температура плавления находится в диапазоне 154-158 °С. В спектрах ЯМР<sup>13</sup>C этих полимеров содержатся сигналы всех возможных стерео-пентад, содержание [mmmm] пентад в аморфной и кристаллической фракциях ПП, синтезированном при 50 °С, равно 21 и 41 %, соответственно. Полимеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение (ММР), которое отражает неоднородность активных центров по кинетическим параметрам. Молекулярные массы и ММР ПП с повышением температуры от 30 до 50 °С увеличиваются в ~2 раза ( $M_w$  – от 50900 до 98400, а  $M_w/M_n$  – от 4.2 до 8.1). Разделение кривых ГПХ на компоненты Флори показало, что  $M_w$  большинства компонентов как в аморфной, так и в кристаллической фракциях, уменьшается с ростом температуры, что типично для полимеров, полученных на металлорганических катализаторах. Однако при этом в аморфной фракции существенно повышается относительное содержание компонентов с самыми высокими  $M_w$ . Это изменение приводит к

значительному росту  $M_w$  аморфных фракций и нефракционированных полимеров.

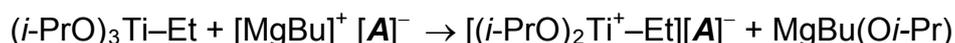
Эффективность  $AlR_2Cl/MgBu_2$  в качестве сокатализатора для тетраалкоксидов титана наиболее вероятно связана с образованием высоко дисперсного  $MgCl_2$ , поверхность которого обладает льюисовской кислотностью<sup>1-2</sup>.



Реакции алкилирования между  $Ti(Oi-Pr)_4$  и  $AlEt_2Cl$  приводят к образованию  $(i-PrO)_3Ti^{IV}-Et$  и  $(i-PrO)_2Ti^{III}-Et$ , которые не являются эффективными катализаторами полимеризации. Однако, когда эти соединения или их комплексы с  $AlEt(Oi-Pr)Cl$  – вторым продуктом реакции адсорбируются на кислой поверхности  $MgCl_2$ , они могут ионизироваться с образованием активного центра, содержащего каталитически активную связь  $Ti^+-C$ :



Второй возможной причиной высокой эффективности  $AlEt_2Cl/MgBu_2$  является образование ионных пар  $[MgBu]^+ [A]^-$  и  $[MgCl]^+ [A]^-$  из  $MgBu_2$  или из  $MgBuCl$  (промежуточного продукта реакции 1), где  $[A]^- = [Et_2Bu_2Al]^-$  или  $[EtBuAlCl \cdots AlBuEt_2]^-$ . Такие ионные пары могут превращать моноалкилированные  $(i-PrO)_3Ti^{IV}-Et$  или  $(i-PrO)_2Ti^{III}-Et$  в катионные активные центры:



Преимуществом каталитической системы  $Ti(Oi-Pr)_4 - AlR_2Cl/MgBu_2$  для синтеза АПП по сравнению с металлоценовыми и постметаллоценовыми системами является высокая активность, относительная кинетическая стабильность, низкая стоимость и простота синтеза. Все компоненты этой системы являются коммерческими продуктами и растворимы в ароматических и алифатических углеводородах.

## Литература

- [1] Y.V. Kissin, R.I. Mink, A.J. Brandolini, T.E. Nowlin, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2009, **47**, 3271.  
 [2] L.A. Rishina, N.M. Galashina, S.C. Gagieva, V.A. Tuskaev, Y.V. Kissin, *Eur. Polym. J.* 2013, **49**, 147.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: проект 13-03-00296.

## РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К КОНТРОЛИРУЕМОМУ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИЦ Ru НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ

Симакова И.Л.<sup>1</sup>, Демидова Ю.С.<sup>1</sup>, Симаков А.В.<sup>2</sup>, Мурзин Д.Ю.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск.*

*E-mail: [simakova@catalysis.ru](mailto:simakova@catalysis.ru)*

<sup>2</sup>*Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Ensenada, México*

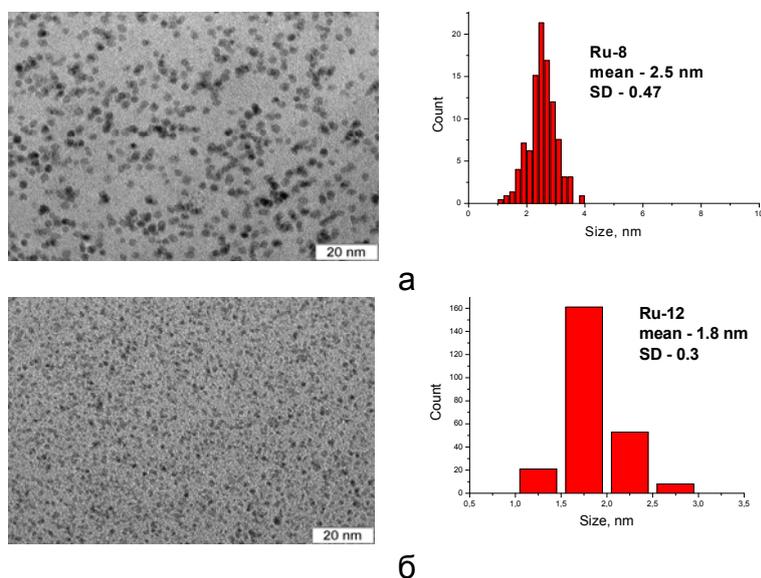
<sup>3</sup>*Åbo Akademi University, PCC, Turku/Åbo, Finland*

Коллоидный метод является перспективным методом для направленного синтеза нанесенных металлических катализаторов с заданным размером частиц. Данная работа направлена на исследование физико-химических закономерностей синтеза Ru катализаторов коллоидным методом для водяного риформинга сахарных спиртов с целью получения водорода и компонентов топлив.

Серия коллоидных растворов наночастиц Ru была приготовлена полиольным методом с использованием  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в качестве предшественника и этиленгликоля в качестве восстановителя в присутствии стабилизатора поливинилпирролидона (ПВП) [1]. Восстановление этиленгликолем проводили нагреванием при 170-198 °С на масляной бане, либо с использованием микроволнового излучения. Кроме того, для исследования влияния природы восстановителя, наряду с этиленгликолем в качестве восстановителя использовали  $\text{NaBH}_4$ . Был исследован процесс формирования наночастиц Ru, а также влияние реакционной среды различными физико-химическими методами, включая ЭСДО, РФЭС и ПЭМ. Для установления закономерностей формирования и разработки направленного метода синтеза Ru наночастиц было изучено влияние температуры восстановления, природы восстановителя, соотношения Ru/ПВП = 1/1-1/50 и масштабирования. Показано, что размер частиц Ru практически не меняется с изменением температуры и соотношения Ru/ПВП, однако увеличение концентрации металла в растворе приводит к увеличению размера частиц Ru. Восстановление наночастиц Ru в присутствии микроволнового излучения позволило получить коллоидные наночастицы с размером 2.1 нм и узким распределением частиц по размерам (Рис. 1а), в то время как восстановление предшественника  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $\text{NaBH}_4$  при комнатной температуре

обеспечило формирование частиц со средним размером 1.8 нм (Рис. 1б). В результате проведенных исследований были определены ключевые параметры, варьирование которых обеспечивает формирование коллоида наночастиц Ru с заданными характеристиками.

Полученные коллоидные растворы с размером частиц Ru 2,3-3,3 нм были использованы для нанесения на углеродный носитель Сибунит ( $S_{\text{ВЕТ}} = 306 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V = 0,66 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $d_{\text{пор}} = 9 \text{ нм}$ , фракция 40-70 мкм). Проведено исследование влияния реакционной среды на размер активного компонента в условиях, близких к условиям реакции водяного риформинга. В результате был найден метод синтеза нанесенных на углеродный носитель наночастиц Ru, синтезированных коллоидным методом, обеспечивающий сохранение исходного размера наночастиц Ru в условиях реакции.



**Рис. 1.** Микрофотографии наночастиц Ru, восстановленных этиленгликолем, в присутствии микроволнового излучения (а) и  $\text{NaBH}_4$  (б).

Работа поддержана грантом No 310490. The SusFuelCat project has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme for research, technological development and demonstration under grant agreement No 310490 ([www.susfuelcat.eu](http://www.susfuelcat.eu)).

## Литература

[1] A. Gual, J.A. Delgado, C. Godard *et. all*, *Top.Catal.* 2013, **56**,1208-1219.

## СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ АРИЛОКСИ-СОДЕРЖАЩИХ АКТИВАТОРОВ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Файнгольд Е.Е., Бабкина О.Н., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бравая Н.М.

*Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1, e-mail: [fevgeny@mail.ru](mailto:fevgeny@mail.ru)*

Металлоценовые каталитические системы – эффективные ионно-координационные катализаторы гомо- и сополимеризации олефинов. Наиболее распространенным и эффективным активатором систем является метилалюмоксан (МАО). Однако, недостатки МАО, связанные с высокой стоимостью соединения, неопределенностью и переменчивостью состава при хранении, а также применением МАО в больших мольных избытках по отношению к металлоцену делают актуальной задачу разработки новых дешевых и эффективных активаторов металлоценовых каталитических систем. В работах [1-4], показано что перспективными с точки зрения активаторов могут быть алюмоксаны и высшие триалкилы алюминия, модифицированные фенолами со стерически объемными или электронакцепторными заместителями. Обнаружено, что такие активаторы проявляют более высокую активирующую способность по отношению к металлоорганическому компоненту каталитической системы, чем немодифицированные аналоги и обладают высокой химической стабильностью [5].

Синтезирован ряд арилоксидов изобутилалюминия с третбутильными группами в 2,4 и 6 положениях арилокси группы. Впервые показано, что такие соединения являются эффективными активаторами цирконоценов в гомо- и сополимеризации этилена и пропилена, а также тройной сополимеризации этилена с пропиленом и 5-этилиден-2-норборненом.

Изучен гидролиз арилоксидов диизобутилалюминия. Обнаружено, что реакция селективно протекает по связи Al-OAr с формированием фенолов и полиизобутилалюмоксанов. Показано, что арилоксиизобутилалюмоксаны при гидролизе арилоксидов диизобутилалюминия образуются в следовом количестве.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-03-02307-а, 13-03-01281-а).

**Литература**

- [1] Y. V. Kissin, *Macromolecules* 2003, **36**, 7413.
- [2] Y. V. Kissin, *Macromol. Rapid Commun.* 2004, **25**, 1554.
- [3] I. Tritto, L. Boggioni, M. C. Sacchi, T. Dall'Occo, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2003, **204–205**, 305.
- [4] T. J. Marks, X. Yang, S. B. Mirviss, US Patents 5,391,793 (Feb 1995) and 5,939,346 (Aug 1999).
- [5] N.H. Tran, S.D.L. Devenport, D.B. Malpass, C.S. Rabbit, US Patent 5,329,032 (Jul 1994).

## ТИТАН-МАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА – ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВНЕШНИМ ДОНОРОМ

Л.В. Воронцова<sup>1</sup>, В.Н. Панченко<sup>1,2</sup>, В.А. Захаров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа, Новосибирск, [vlv@catalysis.ru](mailto:vlv@catalysis.ru)

<sup>2</sup>НГУ, Новосибирск

Несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования титан-магниевого катализатора (ТМК), многие вопросы для них по-прежнему остаются нерешенными. Например, вопрос о влиянии внешнего донора на стереоспецифичность получаемого полипропилена (ПП).

Для исследования были выбраны три катализатора: ТМК-А был получен последовательным нанесением DBP и  $TiCl_4$ , а ТМК-В – адсорбцией комплекса ( $TiCl_4 \cdot DBP$ ), на  $MgCl_2(BuCl)$ , получаемый из Mg и BuCl. Катализатор ТМК-С был синтезирован последовательным нанесением DBP и  $TiCl_4$  на  $Mg(OEt)_2$ . Изучено взаимодействие катализаторов с внешним донором PTMS и смесью PTMS/ $AlEt_3$  в гептане при  $70^\circ C$  в течение 1 часа. Показано, что обработка PTMS приводит к удалению DBP и  $TiCl_4$ . Количество удаленного DBP и Ti зависит от метода синтеза катализатора и снижается в ряду

DBP: ТМК-А (58.8%) > ТМК-В (43.5%) > ТМК-С (13.2%)

Ti: ТМК-С (19.8%) > ТМК-А (6.63%) > ТМК-В (4.9%)

В случае обработки смесью PTMS/ $AlEt_3$  происходит более резкое снижение DBP и Ti:

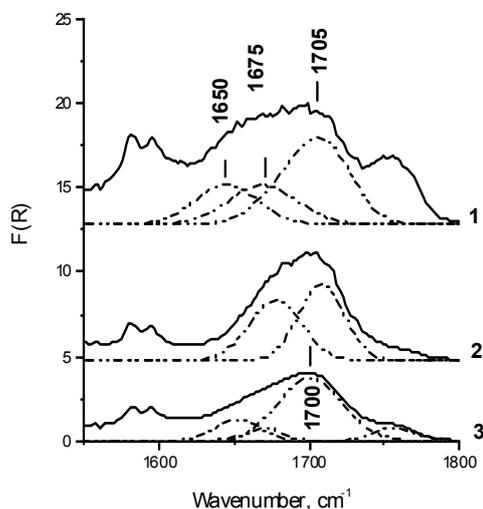
DBP: ТМК-А (93.75%) > ТМК-С (46.36%)

Ti: ТМК-С (78.69%) > ТМК-А (32.04%)

Методом ИКСДО изучен поверхностный состав катализаторов ТМК-В и ТМК-С до и после их обработки PTMS и смесью ( $AlEt_3 + PTMS$ ) (Рис.1) На основании проведенного исследования было предположено, что в результате обработки PTMS происходит перестройка поверхности, приводящая к более упорядоченной структуре

Данные полимеризации пропилена показали, что способ введения PTMS является очень важным параметром, влияющим на активность и стереоспецифичность получаемого ПП. Предварительная обработка

катализаторов PTMS приводит к резкому снижению каталитической активности и стереоспецифичности катализаторов, что указывает на дезактивацию активных центров.



Отнесение полос поглощения:

1650  $\text{cm}^{-1}$  -  $\nu_{\text{C=O}}$  DBP, адсорбированный на 3-х координированном ионе Mg на углах и ребрах кристаллитов  $\text{MgCl}_2$

1675  $\text{cm}^{-1}$  -  $\nu_{\text{C=O}}$  DBP, адсорбированный на 4-х координированном ионе Mg (грань (104))

1705  $\text{cm}^{-1}$  -  $\nu_{\text{C=O}}$  DBP, адсорбированный на 5-х координированном ионе Mg (грань (110))

**Рис. 1** ИК ДО спектры образца (1) ТМК-С после обработки гексановым раствором при 70<sup>0</sup>С (2) PTMS и (3) AlEt<sub>3</sub>/PTMS

Проведенное исследование позволило предположить, что в качестве стереорегулирующих добавок нужно рассматривать стабильные комплексы алкоксисиланов с алюминийорганическим сокатализатором AlEt<sub>3</sub>. Вероятно, такие комплексы (PTMS·AlEt<sub>3</sub>) снижают процесс дезактивации активных центров и приводят к адсорбции PTMS преимущественно на льюисовских кислотных центрах хлорида магния, освободившихся после химической реакции DBP с AlEt<sub>3</sub>

## Список участников

**Абдюшев Руслан Равилович**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет, Уфа

E-mail: [arr88@inbox.ru](mailto:arr88@inbox.ru)

**Акимов Аким Семенович**

Институт химии нефти СО РАН, Томск

E-mail: [zerobox70@mail.ru](mailto:zerobox70@mail.ru)

**Аладышев Александр Михайлович**

Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

E-mail: [aladyshev@chph.ras.ru](mailto:aladyshev@chph.ras.ru)

**Бакланова Ольга Николаевна**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск

**Бальжинимаев Баир Сыдыпович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск

Тел.: 8 (383) 326 94-80;

8 (383) 330-97-70

E-mail: [balzh@catalysis.ru](mailto:balzh@catalysis.ru)

**Барабанов Артем Александрович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск

Тел.: 8 (383) 326-97-70

E-mail: [barabanov@catalysis.ru](mailto:barabanov@catalysis.ru)

**Баронский Марк Германович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск

Тел.: 8 (383) 326-96-38

E-mail: [baronskiymg@mail.ru](mailto:baronskiymg@mail.ru)

**Баскакова Ксения Ивановна**

Новосибирский институт органической  
химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
Новосибирск

E-mail: [ksen-0223@mail.ru](mailto:ksen-0223@mail.ru)

**Батыршин Айрат Зайтунович**

ОАО "Нижнекамскнефтехим", Нижнекамск

Тел.: 8 (8555) 37-61-92

E-mail: [ajr-b@yandex.ru](mailto:ajr-b@yandex.ru)

**Бауман Юрий Иванович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск

E-mail: [bauman@catalysis.ru](mailto:bauman@catalysis.ru)

**Бекмухамедов Гияз Эдуардович**

Казанский (приволжский) федеральный  
университет, Казань

Тел.: 8 (843) 233-75-35

E-mail: [giyjaz413@yandex.ru](mailto:giyjaz413@yandex.ru)

**Беликов Максим Леонидович**

Институт химии и технологии редких  
элементов и минерального сырья, Апатиты

Тел.: 8 (81555) 79-136

E-mail: [belikov@chemy.kolasc.net.ru](mailto:belikov@chemy.kolasc.net.ru)

**Белый Михаил Александрович**

ООО «РИОС-Инжиниринг», Омск

**Белый Александр Сергеевич**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск

Тел.: 8 (3812) 67-33-34

E-mail: [belyi@ihcp.ru](mailto:belyi@ihcp.ru)

**Бельская Ольга Борисовна**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: [obelska@ihcp.ru](mailto:obelska@ihcp.ru)

**Бердинский Александр Васильевич**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск

**Бескова Галина Григорьевна**

Москва

**Бикметова Лилия Индусовна**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск

Тел.: 8 (3812) 67-33-34

E-mail: [lbikmetova@mail.ru](mailto:lbikmetova@mail.ru)

**Бравая Наталья Михайловна**

Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка

E-mail: [nbravaya@cat.icp.ac.ru](mailto:nbravaya@cat.icp.ac.ru)

**Бревнов Пётр Николаевич**

Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Тел.: 8 (495) 939-73-73

E-mail: [pbrevnov@rambler.ru](mailto:pbrevnov@rambler.ru)

**Букатов Геннадий Дмитриевич**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск

E-mail: [bukatov@catalysis.ru](mailto:bukatov@catalysis.ru)

**Булучевский Евгений Анатольевич**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
E-mail: [bulu@ihcp.oscsbras.ru](mailto:bulu@ihcp.oscsbras.ru)

**Бухтияров Валерий Иванович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [vib@catalysis.ru](mailto:vib@catalysis.ru)

**Воронцова Людмила Викторовна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [vlv@catalysis.ru](mailto:vlv@catalysis.ru)

**Галиуллин Альберт Наилевич**

Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка  
E-mail: [19gan91@mail.ru](mailto:19gan91@mail.ru)

**Голинский Дмитрий Владимирович**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
E-mail: [goldim@ihcp.oscsbras.ru](mailto:goldim@ihcp.oscsbras.ru)

**Гурьевских Сергей Юрьевич**

ОАО «Газпромнефть ОНПЗ», Омск

**Джемилев Усеин Меметович**

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа  
E-mail: [lnk@anrb.ru](mailto:lnk@anrb.ru)

**Днепровская Татьяна Борисовна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [dnepr@catalysis.ru](mailto:dnepr@catalysis.ru)

**Дьяконов Владимир Анатольевич**

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

**Егорова Светлана Робертовна**

Казанский (приволжский) федеральный  
университет, Казань  
Тел.: 8 (843) 231-53-46  
E-mail: [Segorova@rambler.ru](mailto:Segorova@rambler.ru)

**Ечевская Людмила Геннадьевна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [echev@catalysis.ru](mailto:echev@catalysis.ru)

**Ечевский Геннадий Викторович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
Тел.: 8 (383) 330-98-27  
E-mail: [egv@catalysis.ru](mailto:egv@catalysis.ru)

**Жарков Игорь Владимирович**

Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка  
E-mail: [igor.zharkov@phystech.edu](mailto:igor.zharkov@phystech.edu)

**Заболотнов Александр Сергеевич**

Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва  
Тел.: 8 (495) 939-73-73  
E-mail: [zabolotnov.ru@gmail.com](mailto:zabolotnov.ru@gmail.com)

**Захаров Владимир Александрович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [zva@catalysis.ru](mailto:zva@catalysis.ru)

**Ишкинина Олеся Ивановна**

ООО "Научно-технический центр  
Салаватнефтеоргсинтез", Салават  
Тел.: 8 (3476) 39-48-14  
E-mail: [28ioi@snos.ru](mailto:28ioi@snos.ru)

**Казанцев Кирилл Витальевич**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
Тел.: 8 (3812) 67-33-34  
E-mail: [xelvete@mail.ru](mailto:xelvete@mail.ru)

**Каичев Василий Васильевич**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [vvk@catalysis.ru](mailto:vvk@catalysis.ru)

**Карымова Рашида Хафизовна**

Омский научный центр СО РАН, Омск

**Кильдяшев Сергей Петрович**

ОАО «СКТБ Катализатор», Новосибирск

**Кирьянов Дмитрий Иванович**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
E-mail: [lsmt-omsk@yandex.ru](mailto:lsmt-omsk@yandex.ru)

**Кирюхин Александр Михайлович**

ООО "Научно-технический центр  
Салаватнефтеоргсинтез", Салават  
Тел.: 8 (3476) 39-46-54  
E-mail: [28kam@snos.ru](mailto:28kam@snos.ru)

**Климов Олег Владимирович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [klm@catalysis.ru](mailto:klm@catalysis.ru)

**Ковалева Наталья Юрьевна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва  
Тел.: 8 (495) 939-72-07  
E-mail: [nkova@bk.ru](mailto:nkova@bk.ru)

**Колмагоров Константин Викторович**  
ООО «РИОС-Инжиниринг», Омск

**Костюков Антон Иванович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [ant.kostyukov@mail.ru](mailto:ant.kostyukov@mail.ru)

**Кошевой Евгений Игоревич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [evgeny.koshevoy@yandex.ru](mailto:evgeny.koshevoy@yandex.ru)

**Крашенинников Вадим Геннадьевич**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва  
E-mail: [vkra@mail.ru](mailto:vkra@mail.ru)

**Кузнецов Борис Николаевич**  
Институт химии и химической технологии  
СО РАН, Красноярск  
E-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru)

**Кузнецова Галина Ивановна**  
Новосибирск

**Лавренов Александр Валентинович**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
E-mail: [lavr@ihcp.ru](mailto:lavr@ihcp.ru)

**Лалетина Светлана Сергеевна**  
Институт химии и химической технологии  
СО РАН, Красноярск  
E-mail: [shkulepo@rambler.ru](mailto:shkulepo@rambler.ru)

**Ламберов Александр Адольфович**  
Казанский (приволжский) федеральный  
университет, Казань  
E-mail: [lamberov@list.ru](mailto:lamberov@list.ru)

**Лихолобов Владимир Александрович**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
E-mail: [val@ihcp.ru](mailto:val@ihcp.ru)

**Логунова Светлана Сергеевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
Тел.: 8 (383) 326-96-43  
E-mail: [logunova@catalysis.ru](mailto:logunova@catalysis.ru)

**Мавлиханов Эдуард Жорисович**  
ООО "Салаватский катализаторный завод",  
Салават

**Максимов Антон Львович**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН, Москва  
E-mail: [max@ips.ac.ru](mailto:max@ips.ac.ru)

**Марянина Елена Владимировна**  
ОАО "Казаньоргсинтез", Казань  
Тел.: 8 (843) 533-99-42  
E-mail: [maryanina@kos.ru](mailto:maryanina@kos.ru)

**Мацько Михаил Александрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [matsko@catalysis.ru](mailto:matsko@catalysis.ru)

**Медведев Дмитрий Александрович**  
ООО "Салаватский катализаторный завод",  
Салават

**Мешкова Ирина Николаевна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва  
Тел.: 8 (495) 939-73-73  
E-mail: [meshkova.in@yandex.ru](mailto:meshkova.in@yandex.ru)

**Микенас Татьяна Борисовна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
Тел.: 8 (383) 326-95-92  
E-mail: [mikenas@catalysis.ru](mailto:mikenas@catalysis.ru)

**Мироненко Роман Михайлович**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
Тел.: 8 (3812) 67-04-74  
E-mail: [ch-mrm@mail.ru](mailto:ch-mrm@mail.ru)

**Михайлов Сергей Александрович**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва  
E-mail: [serega.mikhailov@mail.ru](mailto:serega.mikhailov@mail.ru)

**Морозов Максим Александрович**  
Институт химии нефти СО РАН, Томск  
E-mail: [fr0stm4n@yandex.ru](mailto:fr0stm4n@yandex.ru)

**Москвина Зинаида Васильевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [zvm@catalysis.ru](mailto:zvm@catalysis.ru)

**Мубаракшин Ринат Ранилович**  
ООО "НИОСТ", Томск  
E-mail: [MubarakshinRR@niost.sibur.ru](mailto:MubarakshinRR@niost.sibur.ru)

**Недорезова Полина Михайловна**

Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва  
E-mail: [polned@mail.ru](mailto:polned@mail.ru)

**Нежный Петр Александрович**

Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва  
Тел.: 8 (495) 939-71-22  
E-mail: [petya89tk@gmail.com](mailto:petya89tk@gmail.com)

**Низовский Александр Иванович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [alexniz@indox.ru](mailto:alexniz@indox.ru)

**Никитин Валентин Евгеньевич**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
Тел.: 8 (383) 326-95-92  
E-mail: [nve48@mail.ru](mailto:nve48@mail.ru)

**Николаева Марина Игоревна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО  
РАН, Новосибирск  
E-mail: [nikami@catalysis.ru](mailto:nikami@catalysis.ru)

**Новокшонова Людмила Александровна**

Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва  
Тел.: 8 (495) 939-73-73  
E-mail: [lnov@chph.ras.ru](mailto:lnov@chph.ras.ru)

**Охлопкова Людмила Борисовна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
Тел.: 8 (383) 326-95-38  
E-mail: [mila65@catalysis.ru](mailto:mila65@catalysis.ru)

**Паренаго Олег Павлович**

Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН, Москва  
Тел.: 8 (495) 955-42-36  
E-mail: [parenago@ips.ac.ru](mailto:parenago@ips.ac.ru)

**Пашков Владимир Владимирович**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
Тел.: 8 (3812) 67-33-34  
E-mail: [pvv@ihcp.ru](mailto:pvv@ihcp.ru)

**Петров Антон Юрьевич**

Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева, Москва  
E-mail: [antony.petrov@gmail.com](mailto:antony.petrov@gmail.com)

**Петровский Станислав Константинович**

Иркутский государственный университет,  
Иркутск  
E-mail: [stas1234567892007@yandex.ru](mailto:stas1234567892007@yandex.ru)

**Помогайло Анатолий Дмитриевич**

Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка  
Тел.: 8 (496) 522-77-63;  
8 (496) 522-16-25  
E-mail: [adpomog@icp.ac.ru](mailto:adpomog@icp.ac.ru)

**Помогайло Светлана Ибрагимовна**

Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка  
Тел.: 8 (496) 522-16-25  
E-mail: [p\\_lana@icp.ac.ru](mailto:p_lana@icp.ac.ru)

**Потапенко Олег Валерьевич**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
E-mail: [potap@ihcp.ru](mailto:potap@ihcp.ru)

**Пыренкова Марина Александровна**

ОАО "Казаньоргсинтез", Казань  
E-mail: [clo@kos.ru](mailto:clo@kos.ru)

**Ришина Лаура Абрамовна**

Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва  
E-mail: [rishina@yandex.ru](mailto:rishina@yandex.ru)

**Сайфулина Луиза Фаридовна**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
E-mail: [luiza@ihcp.ru](mailto:luiza@ihcp.ru)

**Салахов Ильдар Ильгизович**

ОАО "Нижнекамскнефтехим", Нижнекамск  
E-mail: [SalahovII@nknh.ru](mailto:SalahovII@nknh.ru)

**Седанова Анна Викторовна**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
Тел.: 8 (3812) 56-02-09  
E-mail: [medugli@ihcp.ru](mailto:medugli@ihcp.ru)

**Семиколенова Нина Владимировна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [nvsemiko@catalysis.ru](mailto:nvsemiko@catalysis.ru)

**Сендель Анатолий Казимирович**

ЗАО «Группа компаний «Титан», Омск

**Сергеев Сергей Андреевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
Тел.: 8 (383) 326-95-50  
E-mail: [sergeev@catalysis.ru](mailto:sergeev@catalysis.ru)

**Сигаева Светлана Сергеевна**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
Тел.: 8 (3812) 67-22-75  
E-mail: [s\\_in\\_cube@mail.ru](mailto:s_in_cube@mail.ru)

**Симакова Ирина Леонидовна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [simakova@catalysis.ru](mailto:simakova@catalysis.ru)

**Синицин Сергей Александрович**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева, Москва  
Тел.: 8 (499) 978-87-16  
E-mail: [sergeysinit@rambler.ru](mailto:sergeysinit@rambler.ru)

**Смирнова Надежда Сергеевна**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
Тел.: 8 (3812) 67-22-75  
E-mail: [felisine@gmail.com](mailto:felisine@gmail.com)

**Смоликов Михаил Дмитриевич**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
Тел.: 8 (3812) 67-33-34  
E-mail: [smolikov@ihcp.ru](mailto:smolikov@ihcp.ru)

**Старцев Анатолий Николаевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
Тел.: 8 (383) 330-83-14  
E-mail: [startsev@catalysis.nsk.su](mailto:startsev@catalysis.nsk.su)

**Старцева Людмила Яковлевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
Тел.: 8 (383) 330-62-97  
E-mail: [star@catalysis.ru](mailto:star@catalysis.ru)

**Старчак Елена Евгеньевна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва  
E-mail: [star2004i341@rambler.ru](mailto:star2004i341@rambler.ru)

**Степанова Людмила Николаевна**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
Тел.: 8 (3812) 67-04-74  
E-mail: [lusia\\_stepanova@ihcp.ru](mailto:lusia_stepanova@ihcp.ru)

**Стрелецкий Алексей Владимирович**  
Фонд инфраструктурных и образовательных  
программ ОАО «РОСНАНО», Москва  
E-mail: [Alexey.Streletskiy@rusnano.com](mailto:Alexey.Streletskiy@rusnano.com)

**Сукулова Виктория Васильевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [sukulova@catalysis.ru](mailto:sukulova@catalysis.ru)

**Суровикин Юрий Витальевич**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
Тел.: 8 (3812) 56-02-87  
E-mail: [suruv@ihcp.ru](mailto:suruv@ihcp.ru)

**Сысолятин Сергей Викторович**  
Институт проблем химико-энергетических  
технологий СО РАН, Бийск  
E-mail: [dir@ipcet.ru](mailto:dir@ipcet.ru)

**Талзи Евгений Павлович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
Тел.: 8 (383) 326-95-78  
E-mail: [talsi@catalysis.ru](mailto:talsi@catalysis.ru)

**Титова Юлия Юрьевна**  
Иркутский государственный университет,  
Иркутск  
E-mail: [ytitova60@gmail.com](mailto:ytitova60@gmail.com)

**Уваркина Дарья Дмитриевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, Новосибирск  
Тел.: 8 (383) 326-94-52  
E-mail: [dina8908@gmail.com](mailto:dina8908@gmail.com)

**Файнгольд Евгений Ефимович**  
Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка  
E-mail: [fevgeny@mail.ru](mailto:fevgeny@mail.ru)

**Федорова Евгения Дмитриевна**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
E-mail: [jane@ihcp.ru](mailto:jane@ihcp.ru)

**Хан Виталий Валентинович**  
ОАО «СКТБ Катализатор», Новосибирск

**Чумаченко Юлия Александровна**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
Тел.: 8 (3812) 67-03-14  
E-mail: [strelochka\\_555@mail.ru](mailto:strelochka_555@mail.ru)

**Шкуренко Виолетта Андреевна**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
Тел.: 8 (3812) 67-33-34  
E-mail: [letter.89@mail.ru](mailto:letter.89@mail.ru)

**Шляпин Дмитрий Андреевич**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
E-mail: [dmitryshlyapin@yandex.ru](mailto:dmitryshlyapin@yandex.ru)

**Шор Елена Александровна**  
Институт химии и химической технологии  
СО РАН, Красноярск  
Тел.: 8 (391) 205-19-24  
E-mail: [shor-elena@rambler.ru](mailto:shor-elena@rambler.ru)

**Шульгин Илья Вячеславович**  
ООО "Салаватский катализаторный завод",  
Салават

**Шундринна Инна Казимировна**  
Новосибирский институт органической  
химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
Новосибирск  
E-mail: [ishund@nioch.nsc.ru](mailto:ishund@nioch.nsc.ru)

**Юрпалов Вячеслав Леонидович**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
E-mail: [yurpalovv@mail.ru](mailto:yurpalovv@mail.ru)

**Яблокова Светлана Станиславовна**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН, Омск  
Тел.: 8 (3812) 67-05-26  
E-mail: [sveta@ihcp.ru](mailto:sveta@ihcp.ru)

# РЕКЛАМНЫЕ СТРАНИЦЫ



## ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ -

один из крупнейших российских  
институтов развития

- Сеть из **12** нанотехнологических центров
- Более **350** стартапов в **9** регионах России
- Развитие рынков инновационной продукции
- Более **102** программ дополнительного профессионального образования
- Школьная лига РОСНАНО: поддержка естественнонаучного образования
- E-Nano: дистанционные образовательные программы
- Стандартизация, сертификация и оценка безопасности нанопродукции
- Совершенствование законодательства в области развития инноваций
- Популяризация нанотехнологий



## ПРИВЕТСТВЕННОЕ СЛОВО

Уважаемые участники семинара, гости, коллеги!

Со многими из вас мы имеем давние и добрые деловые, профессиональные, научные, производственные и просто дружеские взаимоотношения. Мы ясно понимаем, что наши успехи на рынке прямо связаны с качеством и уровнем научных разработок, положенных в основу производимой и поставляемой нами на мировой рынок продукции. Катализаторы являются одним из наиболее наукоемких видов продукции, и мы это прекрасно понимаем. Мы уделяем приоритетное внимание развитию собственного научно-исследовательского сектора, ведем масштабное и планомерное обновление нашей научно-исследовательской и приборной базы и расширение и укрепление нашего кадрового потенциала в научно-технологической сфере. Для решения этих приоритетных задач компания уже вкладывает весьма значительные объемы финансовых ресурсов и планирует только увеличивать эти вложения в будущем.

Мы заинтересованы в постоянном расширении и обновлении линейки производимой нами продукции и придаем исключительное значение сотрудничеству на эту тему с научными организациями и научным сообществом, вовлеченным в исследования в области прикладного катализа. Мы уделяем большое внимание выстраиванию справедливых отношений с нашими научными партнерами, особенно в части соблюдения авторских прав и защиты материальных интересов разработчиков технологий, с рядом ведущих научных организаций мы имеем многолетний и плодотворный опыт такого сотрудничества. В связи со значительным ростом наших производственных мощностей и наших технологических возможностей, интерес к новым продуктам с высоким рыночным потенциалом будет только нарастать. Мы с удовольствием готовы рассматривать и поддерживать идеи по постановке таких продуктов на производство в форме приобретения лицензий, проведения завершающих стадий НИОКР или иных форм кооперации со справедливым учетом интересов сторон.

В этом году наша Компания отпраздновала 45-летие. Мы встретили этот праздник, являясь лидирующим предприятием РФ в катализаторной подотрасли по финансовым показателям и по объемам экспорта катализаторной продукции.

Мы искренне гордимся командой профессионалов и единомышленников, наших сотрудников и наших научных и промышленных партнеров, делающей СКТБ "Катализатор" успешным и динамичным предприятием.

Желаю плодотворных дискуссий и новых достижений!

**Генеральный директор АО «СКТБ «КАТАЛИЗАТОР»**

**ХАН ВИТАЛИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ**





## ГК «ТИТАН» СЕГОДНЯ – ЭТО:

- 6000** работников
- 20** предприятий в различных регионах России и зарубежных странах
- 200** видов продукции и услуг
- 60** стран – потребителей продукции и услуг
- 1,5** млрд руб. в год налогов и сборов

 [www.titan-eurasia.ru](http://www.titan-eurasia.ru)

 e-mail: [info@titan-omsk.ru](mailto:info@titan-omsk.ru)

Группа компаний «Титан» – крупнейшая нефтехимическая компания Сибири, один из ключевых инвесторов Омской области. В составе холдинга – комплекс нефтехимических и агропромышленных производств, а также предприятия инфраструктуры. Основатель и руководитель Группы компаний «Титан» – Михаил Сутягинский.

Дата основания: 20 ноября 1989 г.

## Деятельность Группы компаний «Титан» неоднократно высоко оценивалась:

- Гран-при за вклад в развитие нефтехимической промышленности РФ.
- Дипломы и медали международной выставки «Химия».
- Звание «Лучший российский экспортер».
- Дипломы конкурса «Сто лучших товаров России».
- Всероссийская премия «Экологичное развитие – Evolution Awards».

## ГК «Титан» регулярно входит в рейтинги крупнейших компаний России с 2003 г.:

- «200 крупнейших непубличных компаний» журнала Forbes,
- «400 крупнейших компаний Сибирского федерального округа» журнала «Эксперт Сибирь» и другие.

Крупнейший инвестор Омской области по итогам 2013 и 2014 гг.

## НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ КЛАСТЕР ГК «ТИТАН»

«Омский каучук» и «Полиом» – крупнейшие в Западной Сибири нефтехимические предприятия отрасли, входящие в состав Группы компаний «Титан».



### Омский каучук

Днем рождения ОАО «Омский каучук» считается 24 октября 1962 г. Сегодня предприятие занимает стабильное положение в реальном секторе экономики страны. Продукция завода – синтетический каучук, высокооктановые добавки, сжиженные углеводородные газы, продукты оргсинтеза – пользуется спросом не только в России, но и за рубежом.

Сегодня «Омский каучук» занимает треть рынка альфаметилстирольных каучуков, пятую часть общероссийского производства МТБЭ.

«Омский каучук» первым в отрасли освоил метод бессоловой коагуляции при производстве каучуков; в числе достижений – выпуск новой высокоэкологичной марки «зеленого» каучука, внедрение в технологический процесс метода безэмульсионного ввода масла в латекс. Пуск в эксплуатацию установки по переработке нормальных бутиленов позволил из побочных продуктов получать бензин для промышленных целей.

В числе перспективных направлений ОАО «Омский каучук» – расширение марочного ассортимента каучуков, увеличение мощности и объемов производства МТБЭ, расширение производства олефинов, снижение экологической нагрузки за счет увеличения глубины переработки углеводородного сырья, реализации программы энергоэффективности и других мероприятий.

### Полиом

ООО «Полиом» – высокотехнологичное предприятие с проектной мощностью 180 тыс. тонн полипропилена в год. В 2014 г. благодаря техническому перевооружению базовая проектная мощность завода увеличилась на 30 тыс. тонн и составила 210 тыс. тонн продукции в год.

Одно из преимуществ выбранной технологии – ее экологичность: производство ведется по замкнутому циклу без образования побочных продуктов.

В феврале 2013 г. предприятие произвело 500 тонн полипропилена по полному технологическому циклу, начав серийный выпуск качественного современного полимера.

В мае 2014 г. «Газпром нефть», СИБУР и Группа компаний «Титан» заключили соглашение о создании совместного предприятия на базе Омского завода полипропилена. Сотрудничество трех компаний позволило повысить эффективность процессов по всей производственной цепочке – от поставок сырья до сбыта готовой продукции на рынке.

ООО «Полиом» – в тройке российских заводов по производству полипропилена с наибольшей мощностью, а в СФО – крупнейший в отрасли.



## Стратегический потенциал Омск Карбон Групп: наука – производству

*Сегодня любое передовое производство должно сочетать высокую конкурентоспособность с развитием собственного экспорта продукции. Эта модель предполагает активное взаимодействие с внешними источниками новых идей и технологий, возможность достижения открытого обмена новыми знаниями между производителями, фундаментальной наукой и учебными заведениями.*

С целью реализации стратегических задач по расширению ассортимента продукции Омск Карбон Групп, в 2012 году в структуре компании было создано инновационное предприятие ЗАО «Научно-технологический центр углеродных материалов». Идея его открытия принадлежит руководству крупнейшего в России производителя технического углерода – Омск Карбон Групп и ведущего профильного института ИППУ СО РАН. Объединение опыта производителей и передовых знаний ученых способствует получению гарантированного результата в виде конкретных решений, внедряемых на заводах компании.



### **Андрей ПЕТИН, директор ЗАО «Научно-технологический центр углеродных материалов»:**

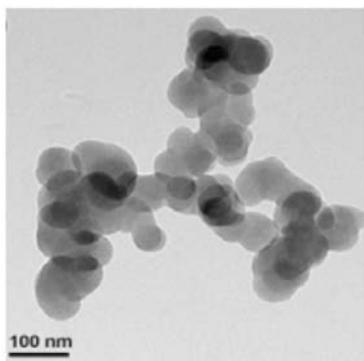
*– В 2014 году мы завершили ряд инвестиционных проектов, направленных на оснащение экспериментальным оборудованием. Сейчас в распоряжении НТЦ имеется пилотная установка, позволяющая нам проводить исследования процесса производства, изучать процессы горения топлива, разложения сырья, проводить работы по совершенствованию конструкций отдельных частей реакторов. НТЦ обладает современной лабораторией для анализа техуглерода, высококлассными специалистами.*

Наличие налаженных связей Омск Карбон Групп с омскими вузами и научными организациями, применение компьютерного моделирования реальных процессов и привлечение к работам активной молодежи и ученых – все это слагаемые успеха компании в научно-техническом направлении.

Сотрудники центра принимают непосредственное участие в работе по расширению ассортимента Омск Карбон Групп. За последние годы появились представители пигментных марок для гравюрной печати, ряд высокоструктурных шинных марок техуглерода, серии электропроводных марок техуглерода. Прямой контакт с потребителем позволяет в режиме онлайн выявлять слабые места в поведении техуглерода, разрабатывать и внедрять мероприятия, нацеленные на улучшение свойств продукции.

В связи с бурным ростом спроса на полимерные изделия возрастает и потребность в техуглероде. Именно для реализации этого направления НТЦ, в партнерстве с крупнейшими производителями полимерных мастербатчей, запустил программу по разработке новых марок технического углерода для пластиковых труб, контактирующих с питьевой водой. Задача не из

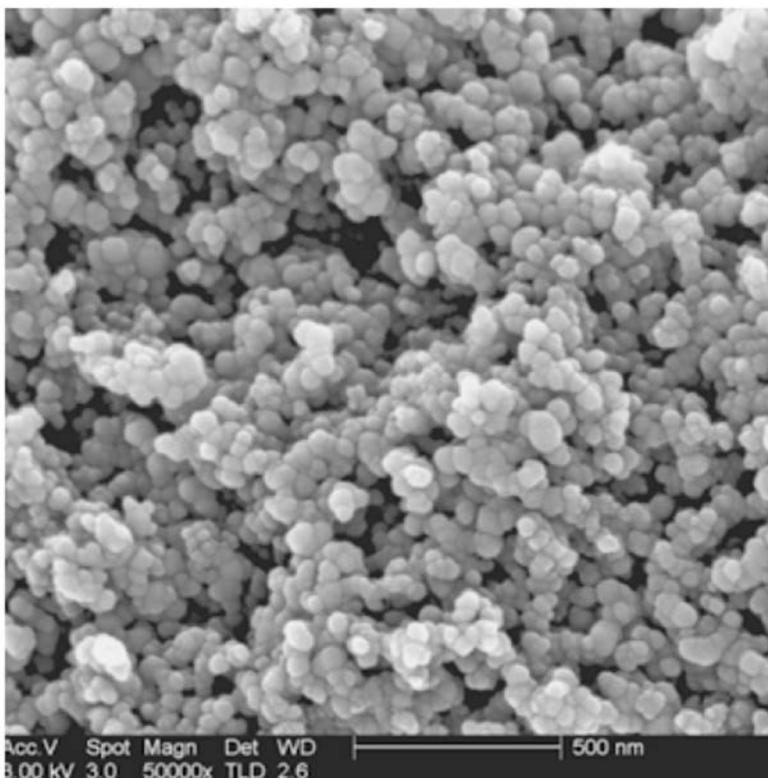
лёгких, ведь такой техуглерод должен обладать рядом уникальных свойств. Это и функция гарантированной защиты пластика в течение десятилетий от УФ воздействия, и химическая чистота продукта, обеспечивающая возможность применения техуглерода в изделиях, контактирующих с пищей и кожей человека. Кроме того, техуглерод не должен ухудшать органолептических свойств конечного изделия.



Агрегат техуглерода



Конечный продукт



Поверхность техуглерода на сканирующем микроскопе

Пигментное направление не менее важное и входит в сферу интересов НТЦ. Технический углерод широко применяется как вещество, придающее черный цвет конечному изделию. Однако в связи с большим количеством технологий печати и материалов, необходимых для окрашивания, одна и та же марка техуглерода не годится для применения в разных областях. Под каждое направление разрабатывается отдельная марка. Речь идет не только об изменении физико-химических параметров техуглерода в реакторе, но и постреакторной обработке.

Трудно переоценить роль потребителя и необходимость тесного контакта с ним. Именно конечный потребитель является звеном, обеспечивающим постановку задач перед НТЦ и повышающим конкурентоспособность компании путём совместной генерации идей.

**Россия, г. Омск, ул. Пушкина, 17/1, Омск Карбон Групп, +7 (3812) 32-53-36,  
[office@omskcarbon.com](mailto:office@omskcarbon.com)  
[www.omskcarbongroup.com](http://www.omskcarbongroup.com)**



Общество с ограниченной ответственностью

“Реолгрейд сервис”

**ООО “Реолгрейд сервис”**  
**Россия, 630559, НСО, Научоград Кольцово**  
**Ул. Технопарковая 5, офис 11**  
**Тел/факс +7(383) 347-77-75, (383) 347-44-54**  
**Web: [www.reolgrade.ru](http://www.reolgrade.ru)**  
**E-mail: [reolgrade@reolgrade.ru](mailto:reolgrade@reolgrade.ru)**

**Компания “Реолгрейд сервис” осуществляет:**

- комплексное оснащение лабораторий различного профиля аналитическим и вспомогательным оборудованием;**
- поставки и запуск оборудования зарубежных производителей, не имеющих представительства в Российской Федерации;**
- гарантийное и послегарантийное обслуживание поставляемого оборудования.**

**Спектр поставляемого оборудования:**

Оборудование для элементного анализа, молекулярной спектроскопии и хроматографическое оборудование AgilentTechnologies:

- Атомно-абсорбционные спектрометры;
- Оптико-эмиссионные спектрометры;
- ИК-Фурье микроскопы/ИК-Фурье спектрометры;
- Портативные ИК-Фурье анализаторы;
- УФ-Вид спектрофотометры;
- Спектрофлуориметры;
- Системы тестирования таблетированных лекарственных средств;
- Хроматографическое оборудование, жидкостные и газовые хроматографы;
- Расходные материалы для газовой и жидкостной хроматографии;

Конфокальные Рамановские микроскопы Renishaw inVia;

Общелабораторное оборудование Daihan Scientific.

## **Федеральный научно-производственный центр "Алтай"**

Коллектив Федерального научно-производственного центра "Алтай", имея 55-летнюю историю и обладая высоким научно-техническим потенциалом, готов к сотрудничеству со всеми заинтересованными организациями. Свою главную задачу ФНПЦ "Алтай" видит в создании и развитии новых технологий на уровне мировых стандартов.

В основу деятельности ФНПЦ "Алтай" заложен принцип полной завершенности работ. Создание любой продукции сопровождается проведением всего комплекса НИР и ОКР с последующим переходом на опытное производство. Все работы завершаются созданием серийного производства и освоением на нём выпуска готовой продукции. Такой принцип деятельности позволил разработать, освоить и внедрить на серийных заводах страны более 450 видов новой продукции и 150 новых технологий.

Среди разработок ФНПЦ "Алтай" более 150 твердотопливных зарядов ракетных двигателей для ракетных комплексов различного назначения (8К-98, РСМ-52, 15Ж-61, "Воевода" и др.), около 30 боевых частей для крылатых ракет, реактивных систем залпового огня, мобильных и переносных зенитных ракетных комплексов, более 150 малогабаритных изделий и около 100 воспламенительных устройств.

Процессы конверсии предприятия привели к созданию на базе научных и производственных подразделений около 100 предприятий малого и среднего бизнеса, объединенных в холдинговую компанию "Научно-производственный концерн (НПК) "Алтай".

Сочетание научно-технического потенциала и мощной производственной базы позволили ФНПЦ – НПК "Алтай" эффективно развивать и совершенствовать несколько десятков крупных направлений деятельности в различных отраслях науки и техники.

### **Из истории предприятия**

- 1958 г. – по решению Совета Министров создан НИИ-9 Государственного комитета по оборонной технике. Директором назначен Г.Г. Корняков (июнь 1958 – октябрь 1959 гг.).
- 1959 г. – директором предприятия назначен Яков Федорович Савченко.
- 1961 г. – выпущена первая продукция.
- 1964 г. завершено строительство зданий, укомплектованы штаты научных и производственных подразделений.
- 1966 г. – НИИ-9 преобразован в Алтайский научно-исследовательский институт химической технологии (АНИИХТ).
- 1976 г. – коллектив АНИИХТа за успешную сдачу на вооружение ряда образцов военной техники в период с 1968 по 1976 гг. награжден орденом Трудового Красного Знамени.
- 1977 г. – в результате дальнейшего развития производственной и испытательной базы АНИИХТ преобразован в научно-производственное объединение "Алтай" (НПО "Алтай"). В его составе многопрофильный институт и опытный завод химических продуктов.
- 1984 г. – предприятие возглавил Геннадий Викторович Сакович.
- 1986 г. – на предприятии создан совет по защите кандидатских и докторских диссертаций.
- 1992 г. – организована холдинговая компания НПК "Алтай".
- 1997 г. – предприятию присвоен статус федерального научно-производственного центра.
- 1997 г. – предприятие возглавил Александр Сергеевич Жарков.
- 2002 г. – на базе ФНПЦ "Алтай" создан Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН).
- 2005 г. – на базе предприятия создано некоммерческое партнерство "Центр научно-технического сотрудничества".

- 2005 г. – г. Бийску присвоен статус наукограда Постановлением Правительства РФ №688 от 21 ноября 2005 г. ФГУП "ФНПЦ "Алтай" – научный центр г. Бийска.
- 2008 г. – на базе предприятия созданы Межрегиональный центр наноиндустрии и Алтайский биофармацевтический кластер.
- 2010 г. – ФГУП "ФНПЦ "Алтай" преобразован в ОАО "ФНПЦ "Алтай".
- 2012 г. – создано некоммерческое партнерство "Инновационно-производственный технологический парк "Бийск".

#### **Государственные награды**

Четыре разработки коллектива удостоены Ленинской премии, 33 сотрудника носят звание лауреатов Государственных премий СССР и России, 16 – лауреатов премии Совета Министров СССР и 9 – лауреатов премии Правительства РФ. 46 сотрудников являются заслуженными химиками, технологами, конструкторами, машиностроителями, изобретателями России. За создание образцов новой техники 548 работников награждены орденами и медалями, 260 – медалями ВДНХ СССР.

По материалам научных разработок специалистами предприятия защищено около 400 кандидатских и докторских диссертаций, опубликовано около 7000 статей, более 100 монографий и справочных руководств, получено около 2000 авторских свидетельств на изобретения и около 200 патентов РФ.

#### **ФНПЦ "Алтай" активно развивает и совершенствует следующие основные направления деятельности:**

- специальная техническая химия;
- конструирование и отработка двигательных установок и боевых частей;
- физико-технические процессы, средства автоматизации измерений и контроля;
- промышленные взрывчатые вещества;
- внешнеэкономическая деятельность.

#### **Инновационные разработки:**

- медицинские препараты, субстанции лекарственных веществ;
- нанотехнологии и наноматериалы детонационных алмазов;
- генераторы для интенсификации добычи нефти;
- производство кристаллического глиоксаля;
- производство окисленных декстранов;
- новые антисептические материалы;
- источники холодного газа.

Все работы, проводимые на предприятии, отвечают требованиям стандартов ГОСТ ISO 9001-2011. Главной целью политики руководства ФНПЦ "Алтай" в области обеспечения качества является достижение высокого уровня проведения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, а также выпуск готовой продукции, соответствующей требованиям заказчика. Эта политика реализуется внедрением системы менеджмента качества, устанавливающей организационные и административные процедуры распределения ответственности и полномочий, кадровый состав, ресурсы, наличие нормативной документации. Работы по усовершенствованию системы качества на предприятии проводятся постоянно, результаты этих работ подтверждены актами государственных комиссий.

## ПРАВИЛА ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛЕ «КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ»

1. К публикации в журнале «Кинетика и катализ» принимаются рукописи оригинальных работ. Статьи принимаются от граждан любой страны на русском или английском языке. Объем статьи не должен превышать 14-16 страниц (кроме обзорных и заказных работ) и иметь не более 5-6 рисунков, включая а, б, в и т.д.. Рекомендуется избегать дублирования экспериментального материала в таблицах и на графиках. На поля рукописи выносятся ссылки на таблицы и рисунки, где они впервые упоминаются. Если в тексте приведено подряд несколько ссылок, следует давать их через тире, а не запятую, например, [1-3], а не [1,2,3].
2. Числовые значения в тексте и на рисунках должны быть набраны через точку.
3. Номера кривых на рисунках, в подписях к рисункам и в тексте необходимо набирать *курсивом* (напр., кривая *I*).
4. Рисунки следует набирать без рамок и «сетки».
5. Константы, переменные (напр., *T, R, V, S, P, m, n*) должны быть набраны *курсивом*.
6. Знак умножения следует набирать как «×» (напр.,  $5.6 \times 10^3$ ), кроме химических формул (напр.,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).
7. **Нельзя использовать автоматическую нумерацию ссылок («концевые ссылки»)**, т.к. при редактировании происходит «сбой» нумерации.
8. Индексы и степени должны быть написаны строго ниже и строго выше символов, к которым они относятся.
9. Подстрочные индексы, образованные и сокращенные от русских слов, должны быть написаны на русском языке и набраны прямо:  $k_{\text{эф}}$  (константа эффективности),  $w_{\text{обр}}$  (скорость обрыва),  $k_{\text{набл}}$  (наблюдаемая константа) и т.п.
10. При нумерации математических формул редакция просит пользоваться *арабскими* цифрами, при нумерации химических – *римскими*.

Отправляя рукопись в журнал, автор гарантирует, что соответствующий материал (в оригинале или в переводе на другие языки или с других языков) ранее нигде не публиковался и не находится на рассмотрении для публикации в других издательствах.

Для принятия редколлегией решения о публикации статьи в журнале авторам необходимо представить в редакцию рукопись статьи, сопроводительное письмо от авторов и авторские Договоры с издателем журнала, заполненные и подписанные автором и всеми соавторами. Авторский договор вступает в силу в случае и с момента принятия статьи к публикации. Формы договоров с издателями и дополнительная юридическая информация размещены на сайте [www.maik.ru](http://www.maik.ru). В сопроводительном письме редколлегия журнала просит авторов назвать 3–5 возможных рецензентов указанной работы.

11. **Все материалы направляются в редакцию по электронной почте [kincat@ioc.ac.ru](mailto:kincat@ioc.ac.ru) и 1 экземпляр (бумажной версии) по адресу: 117991, Москва, Ленинский пр., 47, ИОХ РАН, комн. 241 (Поляковой Г.П.).**

Файлы рукописи, подписанных договоров и сопроводительных документов должны быть собраны в один архив (желательно ZIP).

Все материалы, поступившие для публикации, проходят анонимное **рецензирование**. Авторам в течение недели со дня поступления рукописи в редакцию направляется уведомление о ее получении с указанием даты поступления и регистрационного номера статьи.

Рукопись, направленная авторам на доработку, должна быть возвращена в исправленном виде в течение **2-3-х** месяцев. По истечении этого срока она рассматривается как **ВНОВЬ ПОСТУПИВШАЯ**. К переработанной рукописи необходимо приложить письмо от авторов, описывающее сделанные исправления и содержащее ответы на все замечания рецензента.

После публикации автор получает копию статьи в формате PDF.

Рукописи авторам не возвращаются. Редакция вправе не вступать в переписку с авторами относительно причин (оснований) отказа в публикации статьи.

## СТРУКТУРА РУКОПИСИ

Обязательными являются следующие элементы статьи:

1. Название статьи, максимально конкретное и информативное.
2. Полный список авторов (инициалы и фамилии). Необходимо указать, кто из авторов ответственен за переписку.
3. Место работы авторов. Полное (без сокращений) название организации, почтовый адрес с указанием города, страны и почтового индекса. Если авторы работают в разных организациях, то должно быть понятно, кто и в какой именно организации работает.
4. Электронный адрес автора, ответственного за переписку. Так как статьи для проверки авторам рассылаются только по электронной почте, то в случае, когда у статьи только один автор, желательно указать альтернативный адрес электронной почты на случай возможных технических проблем. В качестве альтернативного рекомендуется указывать почтовый ящик, который проверяется во время отпуска или командировки. Если у статьи несколько авторов, желательно указать адреса электронной почты двух или трех авторов, которые регулярно проверяют поступающие сообщения.
5. *Аннотация статьи* (Abstract). Аннотация не должна быть слишком краткой и не должна содержать ссылок на другие работы. В ней информативно и подробно следует описывать методы и основные результаты исследования. Из аннотации должно быть ясно, какие вопросы поставлены для исследования и какие ответы на них получены.
6. **Ключевые слова** : 3–6 слов или коротких словосочетаний, точно отражающих содержание статьи.
7. *Собственно рукопись* (основной текст). При подготовке рукописи следует соблюдать единообразие терминов. Не стоит называть одно и то же разными именами. Следует соблюдать единообразие в обозначениях, системах единиц измерения, номенклатуре. Следует по мере возможности избегать сокращений, кроме общеупотребительных. Если все-таки используются *сокращения, то они должны быть расшифрованы в тексте при их первом упоминании и выделены полужирным шрифтом*. (например, «...изучали методом термопрограммируемого восстановления (ТПВ)).
8. Список литературы. Список литературы должен отражать современное состояние дел в исследуемой области и не быть избыточным. Он должен содержать ссылки на доступные источники.
9. Иллюстрации и таблицы следует располагать в конце статьи на отдельных листах. К каждой иллюстрации должна быть подрисовочная подпись. При наличии нескольких частей в одной иллюстрации они должны располагаться последовательно и иметь общую подпись.

При отсутствии хотя бы одного из указанных выше элементов рукопись может быть отклонена без рассмотрения по существу.

Технические требования к подготовке текстовой части статьи и иллюстраций размещены на сайте [www.maik.ru](http://www.maik.ru).

## Содержание

<b>ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ</b> .....	9
<b>ПЛ-1</b> <b>Джемилев У.М.</b> МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ ЦИКЛОПРОПАНОВ И МАКРОКАРБОЦИКЛОВ – ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ.....	11
<b>ПЛ-2</b> <b>Хаджиев С.Н., Максимов А.Л.</b> КАТАЛИЗ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ .....	12
<b>ПЛ-3</b> <b>В.И. Бухтияров</b> НАНЕСЕННЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ: УВЕЛИЧЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЧЕРЕЗ РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ .....	14
<b>ПЛ-4</b> <b>Сошников И.Е., Семиколенова Н.В., Антонов А.А., Захаров В.А., Брыляков К.П., Талзи Е.П.</b> МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ И ПОСТ-МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ: ИНТЕРМЕДИАТЫ, ОТВЕТСТВЕННЫЕ ЗА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ .....	16
<b>КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ</b> .....	19
<b>КЛ-1</b> <b>Бальжинимаев Б.С., Сукнев А.П.</b> СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ В ГЕКСАНОЛ НА Pt-ReO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРЕ .....	21
<b>КЛ-2</b> <b>Сысолятин С.В.</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ .....	23
<b>КЛ-3</b> <b>Бельская О.Б.</b> ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ.....	24
<b>КЛ-4</b> <b>Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренев А.В., Сысолятин С.В., Лихолобов В.А.</b> ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ В КАТАЛИЗАТОРАХ Pd/C И Ru/C И ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	26
<b>КЛ-5</b> <b>Белый А.С.</b> ДИЗАЙН НАНЕСЕННЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ .....	28

**КЛ-6****Климов О.В.**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ И ГИДРОКРЕКИНГА  
НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ..... 29

**КЛ-7****Новокшонова Л.А., Кудинова О.И., Бревнов П.Н., Мешкова И.Н., Ушакова Т.М.,  
Старчак Е.Е., Гринев В.Г., Крашенинников В.Г.**

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ IN SITU КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ  
НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ  
СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ ..... 30

**КЛ-8****Микенас Т.Б., Захаров В.А., Никитин В.Е., Ечевская Л.Г., Мацько М.А.**

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА С РЕГУЛИРУЕМОЙ  
МОРФОЛОГИЕЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ ..... 32

**КЛ-9****Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Саратовских С.Л., Жарков И.В.**

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ АКТИВАТОРЫ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ  
КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССАХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ ..... 33

**КЛ-10****Семиколонова Н.В., Брыляков К.П., Сошников И.Е., Мацько М.А., Захаров В.А.**

ГОМОГЕННЫЕ И НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ  
НА ОСНОВЕ БИС(ИМИНО) ПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II)..... 35

**КЛ-11****Помогайло А.Д.**

ПОЛИМЕРНЫЕ НОСИТЕЛИ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ ..... 36

**КЛ-12****Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Сайфулина Л.Ф., Федорова Е.Д.**

КИСЛОТНЫЕ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ..... 39

**КЛ-13****Суровикин Ю.В.**

КОНСТРУИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПЗИТОВ..... 40

**КЛ-14****Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Иванов И.П., Микова Н.М., Гришечко Л.И.**

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И УГЛЕРОДНЫХ  
АЭРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ИСКОПАЕМОГО И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО  
ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ..... 42

**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ** ..... 45

**УД-1****Бакланова О.Н., [Глаксин Г.В.], Лихолобов В.А., Лавренов А.В., Пахомов Н.А.**

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СЕМЕЙСТВА  
СИБУНИТ ДЛЯ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ ..... 47

**УД-2****Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Белый А.С.**НАНЕСЕННЫЕ Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SiO<sub>2</sub>) КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ .....49**УД-3****Булучевский Е.А., Сайфулина Л.Ф., Лавренов А.В.**

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА .....51

**УД-4****Егорова С.Р., Ламберов А.А.**

СИНТЕЗ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ .....53

**УД-5****Ечевский Г.В., Токтарев А.В., Вэй Синь, У Вэй**

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМОВ ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ SM2 И SM3 ПРИ СИНТЕЗЕ SAPO-31 И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pd-SAPO-31 В РЕАКЦИИ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ОКТАНА.....55

**УД-6****Каичев В.В., Сараев А.А., Детвилер М.Д., Землянов Д.Ю.**ПРИГОТОВЛЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ .....57**УД-7****Охлопкова Л.Б., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р.**КАПИЛЛЯРНЫЙ МИКРОРЕАКТОР С PdZn/(Ti, Ce)<sub>2</sub> ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА .....59**УД-8****Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Лихолобов В.А.**

РЕАКЦИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ СМЕСЕЙ ОЛЕФИН - НАФТЕН НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ КАК АНАЛОГ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ИОННОГО ГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ .....61

**УД-9****Старцев А.Н.**

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА И ДВУХАТОМНОЙ ГАЗООБРАЗНОЙ СЕРЫ.....63

**УД-10****Барабанов А.А., Сукулова В.В., Захаров В.А., Мацько М.А.**

ТИТАНМАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА: ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОНОМЕРА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ.....65

**УД-11****Бревнов П.Н., Крашенинников В.Г., Ломакин С.М., Монахова Т.В., Коверзанова Е.В.,****Усачев С.В., Новокшонова Л.А.**

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ПИРОЛИЗА, ТЕРМООКСИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ И ГОРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА .....66

**УД-12****Букатов Г.Д., Сергеев С.А.**

СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА .....68

**УД-13****Мубаракшин Р.Р., Барнягина О.В., Мещеряков Е.П.**

ТИТАН-МАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КАК ИНСТРУМЕНТ РАЗВИТИЯ МАРОЧНОГО АССОРТИМЕНТА ПОЛИПРОПИЛЕНА..... 69

**УД-14****Мацько М.А., Микенас Т.Б., Букатов Г.Д., Сергеев С.А., Ечевская Л.Г., Никитин В.Е., Семиколонова Н.В., Николаева М. И., Захаров В.А.**

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА СОВРЕМЕННЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ..... 71

**УД-15****Кирюхин А.М., Мунасыпов Д.Н., Алябьев А.С.**

УСТАНОВКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ..... 72

**УД-16****Николаева М.И., Микенас Т.Б., Мацько М.А., Ечевская Л.Г., Сергеев С.А., Букатов Г.Д., Захаров В.А.**

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА НАНЕСЕННЫХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ..... 73

**УД-17****Бобров Б.Н., Пыренкова М.А.**

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ВЫПУСК БИМОДАЛЬНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ТИПА ПЭ 100 В ОАО «КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ» ..... 75

**УД-18****Шундрин И.К., Олейник И.В., Олейник И.И., Никитин С.В.**

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВМПЭ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ХОЛОДНОГО ФОРМОВАНИЯ ..... 77

**УД-19****Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К.**

ДИ-, ОЛИГО- И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТРИФЕНИЛФОСФИНОВЫХ И 1,4-ДИАЗО-1,3-БУТАДИЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni (0, I, II) ..... 79

**УД-20****Ковалева Н.Ю., Новокшонова Л.А.**

ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА НА НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ..... 81

**УД-21****Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА ..... 83

**УД-22****Афонасенко Т.Н., Темерев В.Л., Смирнова Н.С., Цырульников П.Г.**СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНА ..... 84**УД-23****Смоликов М.Д., Белый А.С., Кирьянов Д.И.**

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОБЛАГОРАЖИВАНИЯ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ..... 86

#### УД-24

**Паренаго О.П., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А.**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СИНТЕЗЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ..... 88

#### УД-25

**Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Лихолобов В.А.**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt-Sn/MgAlO<sub>x</sub> ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА..... 90

#### УД-26

**Федорова Е.Д., Лавренов А.В.**

АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АЛЮМООКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ..... 92

#### УД-27

**Чумаченко Ю.А., Булчевский Е.А., Лавренов А.В., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Иващенко О.В., Дроздов В.А.**

ГИДРОКРЕКИНГ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДЕЗАКТИВАЦИЯ..... 94

#### УД-28

**Шкуренок В.А., Смоликов М.Д., Яблокова С.С., Кирьянов Д.И., Белый А.С.**

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕПТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> ..... 96

#### УД-29

**Шор Е.А., Шор А.М., Наслузов В.А., Рёш Н.**

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ ТАНТАЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА КРЕМНИЯ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ..... 98

#### УД-30

**Юрпалов В.Л., Дроздов В.А., Федорова Е.Д., Карпова Т.Р., Лавренов А.В.**

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО БОРНОЙ КИСЛОТОЙ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> МЕТОДАМИ ЯМР И ЗОНДОВОЙ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ ..... 100

**МОЛОДЕЖНЫЙ ФОРУМ** ..... 103

#### МФ-1

**Баронский М.Г., Расторгуев А.А., Снытников В.Н.**

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ 3d-ЭЛЕМЕНТАМИ ВЫСОКОЧИСТЫХ  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\gamma^*$ - ФАЗ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 105

#### МФ-2

**Баскакова К.И., Шундрин И.К., Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Захаров В.А.**

ПОЛИГЕКСЕНЫ - МОДИФИКАТОРЫ СВОЙСТВ ПОЛИОЛЕФИНОВ ..... 107

#### МФ-3

**Батыршин А.З., Салахов И.И., Сергеев С.А., Букатов Г.Д., Барабанов А.А., Сахабутдинов А.Г., Захаров В.А.**

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ТИТАНМАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ИК-8-21 И УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА ..... 108

#### МФ-4

**Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А.**

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ КОМПОНЕНТОВ ПНГ ..... 110

**МФ-5****Жарков И.В., Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е.**

<sup>1</sup>H ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТГФ С АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, ВЫСТУПАЮЩИМИ В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРОВ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ..... 112

**МФ-6****Заболотнов А.С., Бревнов П.Н., Крашенинников В.Г., Бакиров А.В., Бабкина О.Н., Новокшонова Л.А.**

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И МОНТМОРИЛЛОНИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗНОГО ТИПА ..... 114

**МФ-7****Костюков А.И., Расторгуев А.А., Снытников В.Н., Снытников Вл.Н.**

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО Cr<sup>3+</sup>-ЗОНДИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ИСПАРЕНИЯ..... 116

**МФ-8****Кошевой Е.И., Микенас Т.Б., Захаров В.А.**

НОВЫЕ МОДИФИКАЦИИ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА: ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА, ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ..... 118

**МФ-9****Лалетина С.С., Шор Е.А., Шор А.М., Наслузов В.А.**

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ O<sub>2</sub> И NO НА ЧАСТИЧНО ОКИСЛЕННЫХ КЛАСТЕРАХ СЕРЕБРА, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ..... 120

**МФ-10****Нежный П.А., Кудинова О.И., Гринев В.Г., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А., Березкина Н.Г., Новокшонова Л.А.**

СИНТЕЗ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ, СОЧЕТАЮЩИХ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ..... 122

**МФ-11****Седанова А.В., Пьянова Л.Г., Лихолобов В.А., Бакланова О.Н.**

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОХРАНЫ ЗДОРОВЬЯ ЧЕЛОВЕКА..... 124

**МФ-12****Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Самойленко А.А., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А.**

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕН/ГЕКСЕН-1, ПОЛУЧЕННЫХ НА ГОМОГЕННЫХ И ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ..... 126

**МФ-13****Сукулова В.В., Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А.**

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТУ СКОРОСТИ РОСТА..... 128

**МФ-14****Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К.**

НАНОРАЗМЕРНЫЙ НИКЕЛЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА: РОЛЬ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ И ПРОТОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ИХ ФОРМИРОВАНИИ И ОПТИМИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ..... 130

## МФ-15

Уваркина Д.Д., Климов О.В., Пирютко Л.В., Будуква С.В., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Дик П.П., Казаков М.О., Надеина К.А., Назимов Д.А., Перейма В.Ю.  
ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА Pd-ZSM-23 КАТАЛИЗАТОРАХ.  
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИСХОДНОГО ЦЕОЛИТА..... 132

**ПРЕЗЕНТАЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ СПОНСОРОВ**..... 135

## СП-1

Гурьевских С.Ю.  
ОТЕЧЕСТВЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА  
ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ»..... 137

## СП-2

Стрелецкий А.В.  
О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ФОНДА ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ:  
РАЗВИТИЕ КАДРОВОГО ПОТЕНЦИАЛА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ИНФРАСТРУКТУРЫ..... 139

**СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ** ..... 141

## СД-1

Акимов А.С., Морозов М.А., Федущак Т.А.  
СТРУКТУРА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МАССИВНОГО MoS<sub>2</sub> И ИХ АКТИВНОСТЬ  
В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ДИБЕНЗОТИОФЕНА..... 143

## СД-2

Бекмухамедов Г.Э., Егорова С.Р., Ламберов А.А., Борецкий К.С., Шамсувалеев Б.И., Курбангалеева А.З., Томада Й.  
ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ХРОМА И КАЛИЯ ..... 145

## СД-3

Голинский Д.В., Останина Н.В., Удрас И.Е., Кроль О.В., Пашков В.В., Белый А.С.  
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
КАТАЛИЗАТОРА Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ <sup>13</sup>СН<sub>4</sub> И С<sub>5</sub>Н<sub>12</sub> ..... 147

## СД-4

Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Николаева М.И., Сергеев С.А., Захаров В.А.  
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА-1 НА НАНЕСЕННЫХ  
ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ..... 149

## СД-5

Ишкинина О.И., Кирюхин А.М., Алябьев А.С.  
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ДЛЯ ВЫПУСКА  
НОВЫХ МАРКОВ ПОЛИСТИРОЛА ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ..... 150

## СД-6

Казанцев К.В., Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Белый А.С.  
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ НА СМЕСЕВЫХ СУЛЬФАТНО-ЦИРКОНИЕВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ..... 151

## СД-7

Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Белопухов Е.А., Шкуренко В.А., Белый А.С.  
РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ  
БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ С<sub>7</sub> И НА ЕЕ ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИИ СОВМЕСТНОЙ  
ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ С<sub>5</sub>-С<sub>7</sub>..... 153

**СД-8****Морозов М.А., Акимов А.С., Федущак Т.А.**МАССИВНЫЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО  
УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЮЩЕГО СЫРЬЯ ..... 155**СД-9****Пашков В.В., Голинский Д.В., Удрас И.Е., Белый А.С.**РОЛЬ БИНАРНЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ (Me - Lz) ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СОВМЕСТНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ  
ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И СРЕДНИХ АЛКАНОВ..... 157**СД-10****Петровский С.К., Гуринович Н.С., Сараев В.В.**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ НИКЕЛЬКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР ..... 159**СД-11****Польщиков С.В., Комкова О.В., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Арбузов А.А.**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В МАССЕ НА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ..... 161**СД-12****Помогайло С.И., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.**ПОЛИМЕР-НАНЕСЕННЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ И ОСМИЯ:  
СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ..... 163**СД-13****Джардималиева Г.И., Голубева Н.Д., Помогайло А.Д.**ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ И НАНОЧАСТИЦЫ БЛАГОРОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ: ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ..... 164**СД-14****Сергеев С.А., Чумаченко Н.Н., Панченко В.Н., Букатов Г.Д., Захаров В.А.**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА,  
ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ АЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ..... 166**СД-15****Сигаева С.С., Темерев В.Л., Тренихин М.В., Цырульников П.Г.**ПИРОЛИЗ МЕТАНА НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ  
НА РЕЗИСТИВНЫЕ НОСИТЕЛИ FeCrAl И SiC ..... 168**СД-16****Синицин С.А., Шуляка С.Е., Петров А.Ю.**КАТАЛИЗАТОР ДОЖИГА ОТДУВочНЫХ ГАЗОВ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ..... 170**СД-17****Яблокова С.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Загоруйко А.Н., Белый А.С.**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
РИФОРМИНГА ..... 172**СД-18****Яшник С.А., Суровцова Т.А., Кузнецов В.В., Чесалов Ю., Ищенко А., Каичев В.В.,  
Исмагилов З.Р.**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Pt-МОДИФИЦИРОВАННЫХ Pd-Mn-ГЕКСААЛЮМИНАТНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА..... 174

### **СД-19**

**Низовский А.И., Калинин А.В., Бельская О.Б., Кошевой Е.И., Микенас Т.Б., Бухтияров В.И.**  
НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
МЕТОДОМ РФЭС ..... 175

**ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ** ..... 177

### **ЗАО-1**

**Абдюшев Р.Р., Хамзин Ю.А., Каримова А.Р., Хакимов В.Н., Дойницына Л.С.,  
Ипатов Е.А., Рахимов М.Н., Теляшев Э.Г., Давлетшин А.Р., Шириязданов Р.Р.**  
НОСИТЕЛИ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА ..... 179

### **ЗАО-2**

**Беликов М.Л., Седнева Т.А., Локшин Э.П.**  
КИНЕТИКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ИНДИКАТОРОВ НА  
МЕЗОПОРИСТЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
 $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ИЛИ  $Ni^{2+}$  ..... 181

### **ЗАО-3**

**Галиуллин А.Н., Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е., Панин А.Н., Саратовских С.Л.,  
Васильев С.Г., Дремова Н.Н.**  
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-  
ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И МОДИФИЦИРОВАННОГО НАФЕНА ..... 183

### **ЗАО-4**

**Гуляева Ю.А., Симонов М.Н., Просвирин И.П., Демидова Ю.С., Симакова И.Л.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ Pd И Pt КАТАЛИЗАТОРОВ В  
ВОССТАНОВЛЕНИИ C=O ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ..... 185

### **ЗАО-5**

**Залялиев Р.Ф., Ламберов А.А., Мухамбетов И.Н.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ ZSM-5 И ВЕТА В РЕАКЦИИ  
СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-БУТЕНОВ В ИЗОБУТЕН ..... 187

### **ЗАО-6**

**Ковалева Н.Ю., Гаврилов Ю.А., Недорезова П.М., Аладышев А.М.**  
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТИТАН-ВАНАДИЕВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ ..... 188

### **ЗАО-7**

**Мешкова И.Н., Гринев В.Г., Никашина В.А., Ковалева Н.Ю., Ушакова Т.М.,  
Киселёва Е.В., Ладыгина Т.А., Новокшонова Л.А.**  
ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ  
НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ  
И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ..... 189

### **ЗАО-8**

**Михайлов С.А., Кустов Л.М.**  
ВЛИЯНИЕ ПОСТСИНТЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕОЛИТА ТИПА MFI РАСТВОРАМИ  
ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА МОЛИБДЕН-ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА  
И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ В РЕАКЦИИ АРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА ..... 191

### **ЗАО-9**

**Петров А.Ю., Синицин С.А., Нефёдова Н.В., Кнотько А.В., Михайличенко А.И.**  
ФЕРРИТОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ  
С МОДИФИЦИРОВАННОЙ МАТРИЦЕЙ ..... 193

**ЗАО-10****Ришина Л.А., Лалаян С.С., Крашенинников В.Г., Kissin Y.V.**

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА..... 195

**ЗАО-11****Симакова И.Л., Демидова Ю.С., Симаков А.В., Мурзин Д.Ю.**РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К КОНТРОЛИРУЕМОМУ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИЦ Ru  
НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ ..... 197**ЗАО-12****Файнгольд Е.Е., Бабкина О.Н., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бравая Н.М.**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ АРИЛОКСИ-СОДЕРЖАЩИХ АКТИВАТОРОВ  
МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ ..... 199**СД-20****Л.В. Воронцова, В.Н. Панченко, В.А. Захаров**ТИТАН-МАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА – ИССЛЕДОВАНИЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВНЕШНИМ ДОНОРОМ ..... 201

Список участников ..... 203

Рекламные страницы ..... 209

Содержание ..... 221

Научное издание

**V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова**

**Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах  
переработки углеводородов и полимеризации:  
от фундаментальных исследований  
к практическим приложениям**

Сборник тезисов докладов

Под общей редакцией: д.х.н. В.А. Захарова, чл.-корр. РАН В.А. Лихолобова

Тезисы докладов опубликованы в представленном авторами виде,  
ответственность за содержание тезисов остаётся за авторами

Составители: А.В. Лавренов, Д.А. Шляпин, М.А. Мацько, С.С. Логунова  
Компьютерная обработка: Н.А. Цыганкова, Н.Ф. Потеряева  
Подготовка и оформление диска: А.А. Спиридонов

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630099, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН  
<http://catalysis.ru>  
E-mail: [bic@catalysis.ru](mailto:bic@catalysis.ru) Тел. (383) 330-82-69

Электронная версия:

Издательский отдел Института катализа СО РАН  
E-mail: [pub@catalysis.ru](mailto:pub@catalysis.ru) Тел. (383) 326-97-15

Объём: 222 Мб. 1 электрон. опт. диск (CD-R).  
Подписано в тираж: 22.06.2015. Тираж: 145 экз.  
Системные требования: i486 ; Adobe® Reader® (чтение формата PDF).  
ISBN 978-5-906376-09-1

ISBN 978-5-906376-09-1



9 785906 376091

